

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
Keemia Instituut

Andre Leesment

Superhapete gaasifaasiliste happelisuste uurimine FT-ICR-MS meetodi abil

Bakalaureusetöö

Juhendajad: vanemteadur Ivari Kaljurand,
prof. Ivo Leito

Tartu 2015

Sisukord

Sisukord	2
1. Kasutatud lühendid	4
2. Sissejuhatus	5
3. Kirjanduse ülevaade	7
3.1 Gaasifaasiline happelisus	7
3.2 FT-ICR massispektromeetria	8
3.3 MALDI	9
3.4 Elektronionisatsioon	10
4. Eksperimentaalne osa	11
4.1 Kasutatud töövahendid	11
4.1.1 Massispektromeeter	11
4.1.2 Ülijuhtmagnet	14
4.1.3 Muud töövahendid	14
4.2 Kemikaalid	14
4.3 MALDI meetodika väljatöötamine	16
4.3.1. MALDI lahuste valmistamine	17
4.3.2. Massispektromeetri tööparameetrite optimeerimine MALDI režiimis	18
4.4 EI meetodika väljatöötamine	20
4.4.1 EI ioonallika tööparameetrite optimeerimine	21
4.4.2 Massispektromeetri tööparameetrite optimeerimine EI režiimis	22
4.5 Väljatöötatud meetodikate võrdlus	23
4.6 GA mõõtmiste meetodika	23
4.6.1 Uuritavate superhapete sisestamine vaakumsüsteemi	24
4.6.2 Massispektrite kogumine ning ainete sisestamise peatamine	25
4.6.3 Eksperimendi käigus kogutud andmete töötlus	26

5.	Tulemused ja arutelu	28
5.1	MALDI meetodika väljatöötamine	29
5.2	EI meetodika väljatöötamine	29
5.3	Väljatöötatud meetodikate rakendamine.....	30
5.3.1	$(C_xF_{2x+1}SO_2)_2NH$ mõõtmiste tulemused	31
5.3.2	Fragmentide arvestamine osarõhkude suhte leidmisel lühikese reaktsiooni aja massispektritest	32
5.3.3	Teiste ainete mõõtmiste tulemused	33
6.	Kokkuvõte.....	35
7.	Summary	36
8.	Viited.....	37
9.	Lisad.....	39
	Infoleht.....	44
	Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks	45

1. Kasutatud lühendid

AV – ergastuspulsi pinge amplituudväärtus

B – magnetvälja tugevus

DHB – 2,5-dihüdrosübensoehape

EI – elektronionisatsioon

eV – elektronvolt, energiaühik ($1,6 \cdot 10^{-19}$ J)

FT – Fourier' teisendus

GA – gaasifaasiline happelisus

GV – *gate valve*, analüsaatori juures oleva turbomolekulaarpumba ees asetsev siiber

$I(X^-)$ – aniooni X^- intensiivsus massispektris

ICR – ioonsüklotronresonants

K – dissotsiatsioonikonstant

m – mass

m/z – massi ja laengu suhe

MALDI – abimaatriksiga laserdesorptsioon-ionisatsioon

NIST – Ameerika rahvuslik tehnoloogiainstituut

$p(X)$ – hinnanguline aine X rõhk massianalüsaatoris

q – laeng

R – universaalne gaasikonstant ($1,987 \text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$)

RFB – (*radio frequency burst*) raadiosageduslik ergastuspulss kindla m/z suhtega ionide ergastamiseks

RFS – (*radio frequency sweep*) raadiosageduslik ergastuspulss valitud m/z suhte vahemikus olevate ionide ergastamiseks

SORI – (*sustained off-resonance irradiation*) valitud m/z suhtega ionide raadiosageduslik ergastus resonantssagedusest madalamal sagedusel

T – termodünaamiline temperatuur

Tos₂NH – bis[(tolueen)sulfoon]imiid

TotInt – signaali koguintensiivsus massispektris

VMIA – (*Vertical Multigas Inlet Array*) lenduvate ühendite vaakumsüsteemi sisestamise liides

$\Delta\Delta G_a$ – kahe aine gaasifaasilise happelisuse vahe

ω – nurksagedus

2. Sissejuhatus

Tartu Ülikooli uue keemiahoone avamisega 2009. aastal kaasnes FT-ICR-massispektromeetri soetamine. See seade võimaldab uurida gaasifaasis toimuvaid ioon-molekulreaktsioone, näiteks prootoni ülekannet. Tartu Ülikooli hapete-aluste keemia teadusgrupi tööd on maailmas tuntud ning korduvalt tsiteeritud.

Gaasifaasiliste happelisuste mõõtmistel on suur fundamentaalne tähtsus. Happed leiavad kasutust paljudes igapäevastes rakendustes, alustades äädika lisamisest toidule ja katlakivi eemaldamisest, lõpetades tööstuslike reaktsioonidega (näiteks nitreerimis- ja esterdamisreaktsioonid). Superhapped on happed, mille keemiline potentsiaal konkreetsetes keskkonnas on kõrgem kui väävelhappe oma.

Superhapped on tähtsad uue põlvkonna energiasalvestite ja -muundurite koostisosad. Näiteks antud tööski kasutatud $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NH}$ ja $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ on kasutusel Li-ioon superkondensaatorites, akudes ning ioonvedelikes. Toornafta sisaldab oluliselt määral sirge ahelaga küllastunud süsivesinikke, millel on madal oktaanarv. Seetõttu ei ole need sobilikud bensiini koostises. Samas on need üsna stabiilsed ning nende muundamiseks hargnenud alkaanideks läbi C-C ja C-H sidemete aktiveerimise on vaja kasutada katalüsaatoreid. Happeliste ning väärismetallidel põhinevate katalüsaatorite kasutamisel on vajalik kuumutamine. Superhapete abil võib alkaane krakkida, isomeriseerida või alküülida ka temperatuuridel alla 0 °C. Superhapped põhjustavad hüdriidioonide eraldumist, tekitades reaktsioonivõimelised karbokatioonid ning samal ajal ka stabiliseerivad neid. [1]

Superhapete happelisusi saab mõõta FT-ICR massispektromeetri abil, kasutades suhtelist mõõtmismetoodikat. Ained mõõdetakse paarikaupa ning eksperimendi andmetest leitakse kahe superhappe happelisuse vahe ehk suhteline happelisus ($\Delta\Delta G_a$). Paljude erinevate hapete mõõtmistulemuste alusel on võimalik koostada happelisuse skaala ja ankurdades need tulemused usaldusväärselt teadaolevate ankurainete happelisustega määrata superhapete absoluutseid happelisusi. Kuna mõõtmised viiakse läbi gaasifaasis, mitte mõne lahusti keskkonnas, siis ei esine solvendiefekte, ei ole piiranguid lahustuvusele ning mõõdetakse ainete lahustist sõltumatud ehk tegelikud happelisused. Happelisuse mõõtmistel saadud tulemused aitavad mõista ja

kirjeldada seoseid aine struktuuri ning happelisuse vahel, pannes aluse superhappeliste molekulide disani põhimõtetele ja teoreetilistele gaasifaasiliste happelisuste arvutusmeetoditele. Gaasifaasiliste happelisuste mõõtmistel saadud andmete kõrvutamisel lahustis mõõdetud happelisuste andmetega saab teha järeldusi lahusti mõjust ainete happelistele omadustele. Mõõtmistel saadud info võimaldab erinevate keemiliste ja tööstuslike protsesside mehhanismide täpsemat ja põhjalikumat selgitamist. [1]

Käesoleva töö üheks eesmärgiks on välja töötada ning testida olemasolevale FT-ICR-MS seadmele meetodikad halvasti lenduvate superhapete gaasifaasiliste happelisuste mõõtmiseks, kasutades ionide tekitamiseks MALDI ja EI ionallikaid. Teadaolevalt pole MALDI ionallikaid varasemalt GA mõõtmistel kasutatud, EI on aga leidnud laialdaselt kasutust. Töö teiseks eesmärgiks on kontrollida saadud tulemuste kokkulangevust varasemate eksperimentaalsete GA väärtustega gaasifaasilise happelisuse skaala kõige tugevamas piirkonnas. 2009. aastal leidsid Leito *et al* [2], et 1994. aastal avaldatud gaasifaasilise happelisuse skaalas [3] olid kõige tugevamate hapete happelisused süstemaatiliselt nihkes. Mõnede selliste hapete happelisused on varasemalt üle mõõdetud ja korrigeeritud (M. Zhang *et al* [4]). Tugevaid happeid, mille happelisused vajaksid ülemõõtmist, on veel arvukalt. Mõnede selliste hapete happelisuste mõõtmine on samuti selle töö eesmärgiks.

Nende eesmärkide edukas realiseerimine on teadusgrupi selleteemaliste (gaasifaasiline happelisuus ja aluselisus) tööde jätkamiseks vajalik. Uurimisgrupil on olemas või välja töötamisel palju erinevaid tugevaid happeid, mille gaasifaasilised happelisused vajaksid mõõtmist või täpsustamist. Samuti on tarvis uurida aineid, mille eksperimentaalsed ning teoreetilised GA väärtused ei lange omavahel kokku.

3. Kirjanduse ülevaade

3.1 Gaasifaasiline happelisus

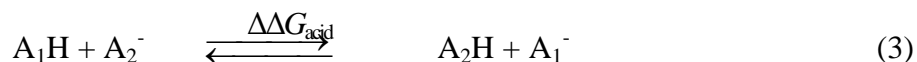
Gaasifaasiline happelisus (GA) on defineeritud kui neutraalse happe deprotonatsioonireaktsiooni Gibbsi vabaenergia muut:



$$GA = \Delta G_{\text{acid}} = -RT \ln K_a \quad (2)$$

Mida tugevam on hape, seda madalam on tema GA väärtus. Molekuli, mille happelisus gaasifaasis on suurem (GA väärtus madalam) kui väävelhappe happelisus, nimetatakse superhappeks. Väävelhappe GA on 302 kcal/mol. Arvutuslikult on esitatud molekule, mille GA ulatub alla 200 kcal/mol [5], selles töös uuritavate hapete GA jääb 280-300 kcal/mol juurde. Hetkel on tugevaim eksperimentaalselt määratud happelisusega ühend bis[(perfluorobutüül)sulfoon]imiid (278,7 kcal/mol).

GA mõõtmiste eesmärk on leida $\Delta\Delta G_a$:



$$\Delta\Delta G_a = -RT \ln K_a = \Delta G_a(A_1) - \Delta G_a(A_2) \quad (4)$$

$$K = \frac{I(A_1^-) * \sigma(A_1^-) * p(A_2H) * S_r(A_1H)}{I(A_2^-) * \sigma(A_2^-) * p(A_1H) * S_r(A_2H)} \quad (5)$$

Tasakaalukonstandi avaldises asendatakse ionide osarõhud nende iooni de intensiivsusega $I(X^-)$ reaktsiooni tasakaaluoleku massispektrist, mida korrigeeritakse isotoopparandiga (σ). Isotoopparandite arvutamisel on kasutatud IUPACi tehnilises aruandes [14] avaldatud elementkoostist. Neutraalsete ainete osarõhud mõõdetakse vaakummõõdikuga ning korrigeeritakse sidemeparanditega (S_r). Saadud tasakaalukonstandi alusel arvutatakse võrrandi 4 järgi $\Delta\Delta G_a$.

3.2 FT-ICR massispektromeetria

Massispektromeetria on analüütilise ja füüsikalise keemia üks võimsamaid tööriistu. See meetod võimaldab samaaegselt määrata uuritavate ionide massi ja laengu suhet (identifitseerib ioonid) ning nende hulka. Seega võimaldab massispektromeetria teostada nii kvalitatiivset kui kvantitatiivset analüüsi ning lisaks annab võimaluse uurida reaktsioonide kineetikat, mehhanisme jms.

FT-ICR massispektromeetria pakub võrreldes teiste massispektromeetria liikidega mitmeid eeliseid ja lisavõimalusi. FT-ICR-massispektromeetrid töötavad madalamal rõhul kui teised massispektromeetrid. Selle tulemusena on ionide vaba tee pikem (esineb vähem kõrvalisi molekule) ja seetõttu võimaldavad FT-ICR-massispektromeetrid paremat lahutusvõimet ning m/z mõõtmise täpsust kui teist tüüpi massispektromeetrid. FT-ICR-spektromeetritel on ka suhteliselt kõrge analüüsitava iooni molekulmassi ülempiir. Lisaks on võimalik hoida ioone FT-ICR massispektromeetri mõõterakus suhteliselt pika aja jooksul ning jälgida nende reaktsioone vaakumsüsteemi sisestatud neutraalsete ainete molekulidega.

Peamiseks FT-ICR-MS puuduseks on kõrge aparatuuri soetamise ning käigus hoidmise hind. See on tingitud peamiselt ülijuhtmagneti kõrgest hinnast ning veeldatud He ja N₂ kulust, et ülijuhtmagneti mähist hoida temperatuuril 4 K. Aparatuur ise on suhteliselt keeruline ning selle kasutamine vajab põhjalikumat väljaõpet kui mõne teist liiki massispektromeetri puhul. [6][7]

FT-ICR spektromeetria põhineb laetud osakeste tsüklotroonimisel homogeenses magnetväljas. Seda kirjeldab järgnev võrrand:

$$\omega = \frac{qB}{m}, \quad (6)$$

mille alusel ionide tsüklotroonimise nurksagedus (ω) sõltub magnetvälja tugevusest (B), iooni laengust (q) ning iooni massist (m). Massianalüsaatoris olevate ionide liikumine detekteeritakse üheaegselt. Raadiosagedusliku vahelduvpinge rakendamisel ergastusplaatidele viiakse ioonid

samasse faasi ning suurema raadiusega orbiitidele. Seejärel põhjustab ionide liikumine rakus voolumuutusi detektorplaatide kõrvalvooluahelas, kus genereeritakse nanovoldi suurusjärgus signaal, mida võimendatakse enne detekteerimist eelvõimendis. Ionide liikumisest tekitatud pingemuutuste sõltuvus ajas on sinusoidi kujuga. Elektrooniliselt registreeritav signaal on kõigi rakus tsüklotroonivate ionide poolt tekitatud sinusoidide summa, kus iga erineva m/z -ga ionid põhjustavad erineva sagedusega sinusoidi. Signaali amplituud ajas on kahanev, kuna algselt ühes faasis olevate lainete sageduste erinevuste tõttu väheneb lainete koherentsus (konstruktiivne interferents läheb üle destruktiivseks). Ka põrked liikumistrajektoril ette jäävate neutraalsete gaasimolekulidega põhjustavad signaali amplituudi ajas kahanemist, sest põrgete toimel väheneb ionide kineetiline energia, muutub ionide liikumissuund ning võib esineda ionide fragmenteerumist ja neutraliseerumist. Fourier' teisenduse abil eraldab tarkvara signaali moodustanud lained teineteisest ning genereerib massispektri. [6]

3.3 MALDI

Abimaatriksiga laserdesorptsioon-ionisatsioon on ionisatsioonitehnika, mis töötati välja eelmise sajandi teisel poolel. MALDI võimaldab võrreldes mitmete teiste laialt levinud ioonallikatega efektiivselt ioniseerida ka kõrge molekulmassiga ($M = 100\,000\text{ Da}$) aineid neid ulatuslikult fragmenteerimata.

Ionide saamiseks MALDI ioonallikas kantakse proovi ja sobiva abimaatriksi lahus prooviplaadile laikudena. MALDI maatriksiteks sobivad mitmed polaarsed madala molekulmassiga ained, mis neelavad UV- või infrapunakiirgust (vastavalt laseri lainepikkusele). Laseri impulss neeldub maatriksis, mis soojeneb. Selle tulemusel maatriks ja maatriksis olev proov aurustuvad plaadilt. Selle protsessi käigus proovi molekulid ioniseeruvad ning saadud ioonid juhitakse elektrivälja toimel massianalüsaatorisse. MALDI suurim puudus on vilets korratavus, mis on tingitud peamiselt proovi ja maatriksi ebaühtlasest jaotusest laikudes. [8]

3.4 Elektronionisatsioon

Elektronionisatsioon (EI) on levinud ioonide tekitamise meetod. Metallist (näiteks volframist või reenumist) filamendi kuumutamisel toimub elektronide termoemissioon. Emiteerunud elektronid kiirendatakse elektrivälja abil, mille tulemusel saadakse elektronid energiaga kuni 70 eV. Kui elektroni energia ületab molekuli ionisatsioonienergia, toimub elektroni ja molekuli kokkupõrkel ionisatsioonireaktsioon. Ionisatsioonireaktsioon elektroni (e^-) ja neutraalse molekuli (M) vahel kulgeb võrrandi 7 alusel.



Tekkinud kõrge energiaga (sageli ebastabiilne) molekulaarioon ($M^{+\bullet}$) võib fragmenteeruda. Aine fragmenteerumise ulatus sõltub tugevalt tema struktuurist, seega on elektronionisatsiooni massispektrid ainetele omased ning neid kogutakse erinevatesse andmebaasidesse (näiteks NIST), kust sobiva vaste leidmisel on võimalik aineid tuvastada.

EI võimaldab erinevalt teistest peamistest ionisatsioonitehnikatest ioone tekitada ka vahetult mõõterakus seal olevatest neutraalsete ainete aurudest.

4. Eksperimentaalne osa

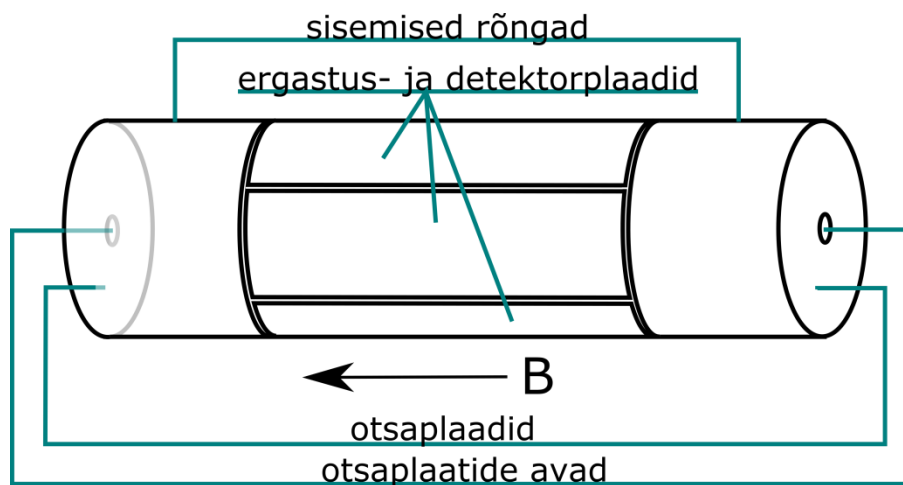
4.1 Kasutatud töövahendid

4.1.1 Massispektromeeter

Mõõtmised teostati Tartu Ülikooli FT-ICR-massispektromeetril (Varian 930MS, magnet väljatugevusega 7,0 T). Selle seadme puhul on võimalik ioone tekitada nii EI kui MALDI (kasutades New Wave Orion 50083 Nd:YAG laserit lainepikkusel 355 nm) abil. Spektromeetrit juhiti arvutilt programmiga “Omega”.

Massianalüsaatoriks on kõrgvaakumsüsteemis asuv kaheksast elektroodist koosnev silindrikujuline rakk (joonis 1), mis mõõtmiste ajaks viiakse ülijuhtmagneti keskel olevasse homogeensesse magnetvälja (B-vektor tähistab magnetvälja suunda mõõteraku suhtes). Mõõterakk asub kõrgvaakumkambris, et tagada optimaalne osakeste arv rakus ning nende vaba tee pikkus. Raku otstes on ringikujulised otsaplaadid. Silindri külje moodustavad sisemised rõngad ning külje keskosas vaheldumisi asetsevad detektor- ning ergastusplaatide paarid. Ergastusplaatide abil mõjutatakse raadiosageduslike impulssidega rakus olevad ioone. Ergastatud ioonid tekitavad detektorplaatide juures möödudes elektrilise signaali, mille aegsõltuvus registreeritakse analoogkujul ning digitaliseeritakse kõrgsageduslikus (kuni 16 MHz) analoog-digitaal konverteris. Otsaplaatides olevate avade kaudu saab mõõterakku juhtida elektrone ning MALDI allika abil tekitatud ioone, neutraalsed molekulid saavad rakku siseneda plaatide vahel olevatest mõne millimeetri laiustest vahedest. Raku lähedal asuva reeniumfilamendist voolu läbi juhtimisel see kuumeneb ning toimub elektronide termoemissioon. Eraldunud elektronid kiirendatakse ja suunatakse elektrivälja toimel mõõterakku, elektronide teele jäävate neutraalsete molekulidega kokkupõrkel viimased ioniseeruvad.

Joonis 1: Silindrikujuline ICR mõõterakk



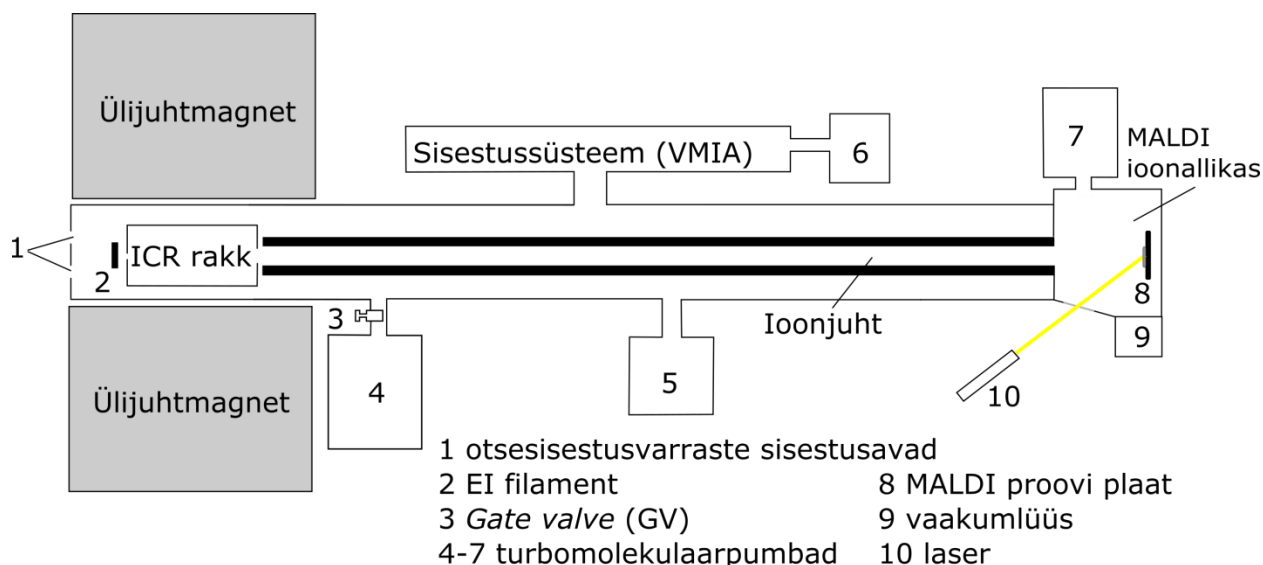
Massispektromeetril (joonis 2) on kolm turbomolekulaarpumpa, lisaks MALDI-ioonallikal üks turbomolekulaarpump. Analüsaatori lähedal asuva turbopumba ees on reguleeritav siiber (*gate valve*, GV), mille sulgemisega on võimalik suurendada rõhku analüsaatoris (väheneb ainete masinast eraldumise kiirus) ning vähendada rõhkude erinevust analüsaatori ning rõhumõõdiku vahel. Optimaalne töörõhk analüsaatoris on suurusjärgus 10^{-8} kuni $5 \cdot 10^{-7}$ torri, eksperimentide ajal on GV suletud tavaliselt 7,6 pöörde võrra. Ka eksperimentide vahel hoitakse masinas kõrgvaakumit, et tagada masina vaakumsüsteemi puhastumine. Baasrõhk on suhteliselt puhta süsteemi puhul suurusjärgus 10^{-9} torri. Turbomolekulaarpumpade töö jaoks vajalik eelvaakum saadakse kolme õlirotaatorpumba abil.

Analüsaatoris oleva rõhu mõõtmiseks kasutatakse Bayard-Alpert tüüpi mõõturit, mille näitu logiti programmiga “IonGauge”. Selle rõhumõõdiku näit on kalibreeritud N_2 abil ning seetõttu tuleb saadud lugemi näit jagada nn. sidemeparandiga (S_r), et saada konkreetse aine osarõhu hinnang. On leitud, et seda tüüpi vaakummõõdikute tundlikkus korreleerub hästi mõõdetava gaasi molekuli polariseeritavusega [9]. Gaasimolekuli polariseeritavus loetakse võrdseks molekuli moodustavate aatomite polariseeritavuste summaga, arvestades iga aatomi väliskihi orbitaalide hübridisatsiooni. Käesolevas töös on S_r arvutusvõrrandis (8) kasutatud polariseeritavuse väärtusi $\alpha_A^*(ahc)$, mis on avaldatud Milleri poolt 1990. aastal [10]. Selles võrrandis tähistab α_A mõõdetava gaasi molekuli moodustava aatomi (X) polariseeritavust kindla väliskihi orbitaalide hübridisatsiooni korral ning n tähistab selliste aatomite arvu molekulis.

$$S_r = 0,3 + 0,36 * [\alpha_A(X_1) * n(X_1) + \alpha_A(X_2) * n(X_2) ...] \quad (8)$$

Vaakumsüsteemi hoitakse enamasti temperatuuril ligikaudu 100 °C, lühiajaliselt on seda võimalik (näiteks sisestatud ainete kiiremaks eemaldamiseks) kuumutada temperatuurini 160 °C. Madalam baasrõhk ja kõrgem temperatuur võimaldavad uuritavate ainete osarõhu täpsemat hindamist, nende paremat lenduvust vaakumsüsteemis ning puhtamat signaali.

Joonis 2: MALDI/EI-FT-ICR-massispektromeetri põhimõtteline skeem



Uuritavate ainete puhul määrab nende sisestusviisi nende lenduvus. Enamasti võtab halvasti lenduva aine kõrgvaakumsüsteemi sisestamine ning rõhu stabiliseerumine aega vähemalt 1-2 tundi. Ained, mille aururõhk on piisav toatemperatuuril või kuumutamisel kuni temperatuurini 120 °C, saab sisestada VMIA liidese abil. Vajadusel saab ainete sisestussüsteeme kuumutada väliste soojusallikatega. Sisestatava aine osarõhku saab reguleerida lekkeventiili abil. Sisestusliinidel olevate erinevate kraanide sulgemisel ja avamisel ning rõhumõõdikute näitude jälgimisel on võimalik tuvastada lekkeid ning mõningal määral puhastada sisestatavaid aineid lenduvatest lisanditest, näiteks toatemperatuuril vedelaid aineid on võimalik väliselt vedela lämmastikuga jahutada alla sulamistemperatuuri ning seejärel vaakumsüsteemi abil neid degaseerida. Ained, mis vajavad kuumutamist üle 120 °C, sisestatakse spetsiaalse instrumendi,

niinimetatud otsesisestus-varda (*solid probe*) abil. Selle abil on võimalik madala lenduvusega ained viia vahetult kõrgvaakumsüsteemi, mõõteraku lähedale ning seal neid kuumutada. Uuritavad ained asetatakse varda otsa kapillaaris, mida on võimalik kuumutatakse soovitud temperatuurile varda sees oleva elektrilise küttekeha ning küttekeha kontrolleri abil. Korraga on võimalik masinasse sisestada kaks varrast. Otsesisestus-varraste abil on võimalik sisestada aineid, mis vajavad soovitud lenduvuse või aururõhu saamiseks kuumutamist kuni temperatuurini 400 °C.

4.1.2 Ülijuhtmagnet

FT-ICR-massispektromeetril töötamiseks on vajalik mõõteraku piirkonnas ühtlane, stabiilne ja tugev magnetväli, mille tagab ülijuhtmagnet. Käesoleva töö raames kasutatakse Variani 7,0 T ülijuhtmagnetit. Selle mähise ülijuhtivus avaldub väga madalatel temperatuuridel, mistõttu on see ümbritsetud vedela heeliumiga täidetud krüostaadiga (temperatuuril 4 K), mida omakorda ümbritseb vedela lämmastikuga täidetud krüostaat. Spektromeetriga töötamise ajaks viiakse kõrgvaakumsüsteemis asuv mõõterakk magneti keskele homogeense magnetvälja alasse.

4.1.3 Muud töövahendid

Sisestatavate ainete degaseerimiseks kasutati Tartu Ülikooli keemiahoone vedelat lämmastikku. Inertgaasina EI-eksperimentides kasutatav puhas lämmastik saadi keemiahoone lämmastikutrassist. Vaakumsüsteemi osade kuumutamiseks kasutati mõnesajavatiseid kuumutuskaableid koos väliste reguleeritavate toiteallikatega või temperatuuri kontrolleritega. Kaalumised teostati kaaludel jaotise väärtusega 0,00001 g. Ainete lahustumise kiirendamiseks MALDI segude valmistamisel kasutati ultrahelivanni. Ioonide masside ning isotoopsuhete arvutamiseks kasutati programmi “Exact Mass Calculator”.

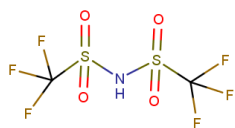
4.2 Kemikaalid

Mõõtmistel kasutatud superhapete valikul jälgiti, et omavahel mõõdetavate hapete GA vahe kirjanduse alusel ei oleks suurem kui 5 kcal/mol, soovitatavalt 0-2 kcal/mol. Selles töös

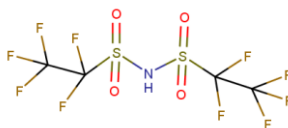
kasutati GA mõõtmistel viit perfluoreeritud sulfoonimiidi ([2][4], *Mitsubishi Materials Electronics Chemicals*, Jaapan), kahte asendatud aromaatsete tuumadega superhappelist sulfoonimiidi (varasemalt uuritud viites [2]), pentakis(trifluorometüül)tiofenooli ([2], *Sumitomo Rubber Industries*, Jaapan), pentakis(trifluorometüül)fenooli ([2]) ning trifluorometaansulfoonhapet (Sigma Aldrich, puhtusega >99,0%). Uuritud hapete struktuurid on kujutatud skeemil 1.

Juhendaja varasemalt läbi viidud katsete tulemustele toetudes kasutati MALDI meetodi korral maatriksina 2,5-dihüdroksübensoehapet (Sigma Aldrich, >99,0%) ning prootonvahetuse initsieerimiseks vajaliku nõrga happena Tos_2NH ([12]).

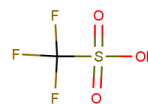
Skeem 1: Kasutatud kemikaalid



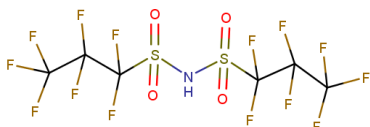
bis[(trifluoro-1-metaan)sulfoon]imiid



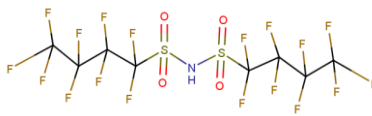
bis[(pentafluoro-1-etaan)sulfoon]imiid



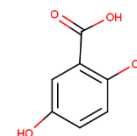
trifluorometaansulfoonhape



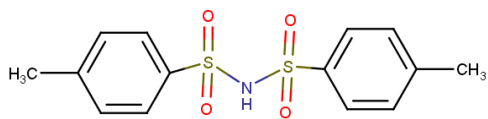
bis[(heptafluoro-1-propaan)sulfoon]imiid



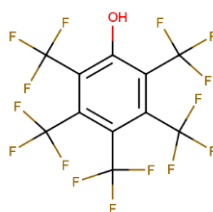
bis[(nonafluoro-1-butaan)sulfoon]imiid



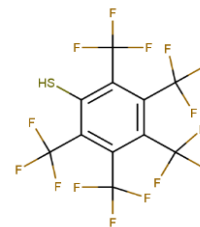
2,5-dihüdroksübensoehape



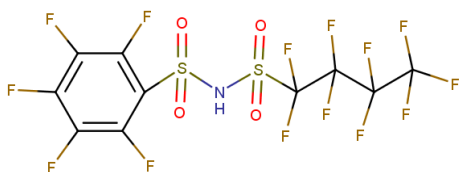
bis[(tolueen)sulfoon]imiid



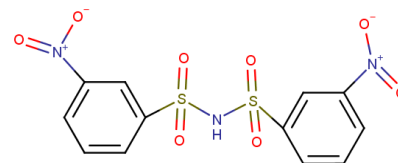
pentakis(trifluorometüül)fenool



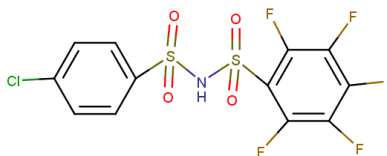
pentakis(trifluorometüül)tiofenool



pentafluorobenseensulfoon(nonafluoro-1-butaansulfoon)imiid



bis(3-nitrobenseensulfoon)imiid



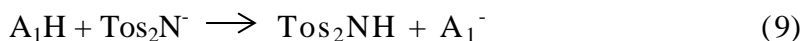
4-klorobenseensulfoon(pentafluorobenseensulfoon)imiid

4.3 MALDI metoodika väljatöötamine

Käesolevas töös prooviti välja töötada MALDI meetodi abil halvasti lenduvate superhapete gaasifaasiliste happelisuste mõõtmise metoodika. See metoodika sisaldab järgnevaid etappe:

- sobiva koostisega MALDI lahuse valmistamine, MALDI plaadile kandmine ning plaadi vaakumlüüsi kaudu MALDI ioonallikasse viimine
- uuritavate superhapete sisestamine vaakumsüsteemi, nende osarõhkude reguleerimine ning stabiliseerumine
- nõrga happe anioonide tekitamine MALDI ioonallikas
- nende ionide suunamine ICR rakku
- nende ergastamine uuritavate hapetega prootoni ülekande reaktsioonide initsieerimiseks
- uuritavate superhapete vaheliste prootoni ülekande reaktsioonide jälgimine ajas tasakaalu tekkimiseni

Tos₂N⁻ aniooni reaktsioon temast oluliselt tugevamate hapetega toimub vastavalt võrrandile 9, kus A₁H tähistab vaakumsüsteemi sisestatud Tos₂NH-st tugevamat hapet.



Vaakumsüsteemi sisestatavate hapete anioonide teke aitab initsieerib nende hapete vahelisi prootoni ülekande reaktsioone (võrrand 3). Erinevate reaktsiooniaegade massispektrite vahendusel jälgiti vaakumsüsteemi sisestatud ainete vaheliste reaktsioonide kulgemist tasakaalu tekkimiseni.

Metoodika väljatöötamise eesmärgiks oli leida sobivad aparatuuri seaded, et uuritavate ainete vahelise tasakaalu saabumine oleks massispektrite vahendusel võimalikult hästi jälgitav. MALDI meetodi puhul oli optimaalne töö rõhk 2 kuni $8 \cdot 10^{-8}$ mbar. Rõhkudel üle 10^{-7} mbar oli signaal enamasti tunduvalt kehvem.

4.3.1. MALDI lahuste valmistamine

Maatriksina oli kasutusel DHB. Lahuste valmistamiseks kasutati HPLC puhtusega atsetonitriili ja deioniseeritud vett. DHB lahused andsid väga madala signaali ($TotInt < 10$) negatiivses režiimis ka suhteliselt kõrge laseri kiirguse intensiivsuse juures, seetõttu oli piisava koguse nõrkade hapete anioonide saamiseks vajalik lisada teatud kogus mõnda paremini ioniseeruvat nõrka hapet, juhendaja varasemalt läbiviidud eksperimentide põhjal osutus sobivaks Tos_2NH . Lahuste valmistamisel kaaluti esmalt analüütilisel kaalul plastiktubi sobiv kogus Tos_2NH ja DHB ning seejärel lisati automaatpipetiga lahustid. Vajadusel kasutati ainete lahustumise kiirendamiseks ultrahelivanni. Ühe eksperimendi jaoks valmistati tavaliselt 50-100 μL lahust. Lahus kanti tilkadena orienteeruvalt 5 μL tilkadena MALDI plaadile ning vaakumlüüsi abil eemaldati plaadilt lahustid. Plaadile jäi Tos_2NH -DHB kristalne segu. Kontsentratsioonide varieerimisel esines DHB- Tos_2NH segu puhul kaks peamist kristalset vormi, valged peeneteralised kristallid ning tumedad (hallist mustani) jämedateralised kristallid. Valgete kristallide puhul võis täheldada oluliselt tugevamat signaali.

MALDI-plaadile kantava segu valmistamisel kasutati Tos_2NH , DHB ja lahustite erinevaid vahekordi, et saavutada võimalikult puhas ja intensiivne Tos_2N^+ signaal. Esialgselt kasutati DHB- Tos_2NH ca. 8:2 segu lahustatuna umbes 10-kordses atsetonitriili koguses.

Ilmnes, et DHB ja Tos_2NH lahustuvad oluliselt paremini vesi-atsetonitriil segus kui puhtas atsetonitriilis. Vett lisati orienteeruvalt $\frac{1}{4}$ kasutatud atsetonitriili kogusest. Lahust kanti plaadile ühe kihina 5 μL laigu kohta. Lahuse mitmekordsel lisamisel samasse kohta toimus

alumise kihi osaline lahustumine ning seetõttu saadi ebaühtlasema kristallstruktuuriga laigud, mille abil oli keeruline saada stabiilselt signaali. Puhtas atsetonitriilis oli DHB-Tos₂NH segu summaarne lahustuvus ligikaudu 12 mg 100 µL lahusti kohta, vesi-atsetonitriil 1:5 segu korral aga ligikaudu 30 mg 100 µL lahusti kohta. Optimaalne kontsentratsioon oli ligikaudu 20 mg 100 µL lahusti kohta, mõnevõrra kõrgema kontsentratsiooni korral tekkis paks kristallikiht, mis sageli kaldus laseri impulsside toimetl tükkidena plaadilt eralduma. See pole aga soovitatav, kuna tahkete osakeste sattumine turbomolekulaarpumpa võib seda kahjustada. Madalama kontsentratsiooni (alla 10 mg 100 µL kohta) korral jääb kristallikiht liiga õhukeseks ning kulub täielikult juba mõne laseri impulsi toimetl. Seetõttu vajab plaadi asukoht tihedamini korrigeerimist. Vesi-atsetonitriil 1:4 lahustina on optimaalne, sest selles lahustuvad DHB ja Tos₂NH piisavalt hästi ning see lahustisegu annab peeneteraliseid valged kristallid. Kõrgema veesisalduse juures tekivad pigem tumedad ja jämedateralisemad kristallid. DHB-Tos₂NH vahekord segus 4:1 osutus optimaalseks, olulist vahet signaali intensiivsuses ei olnud märgata ka 3:1 või 5:1 vahekordade korral. 2,5:1 ning 6:1 segud andsid sarnaste tingimuste juures mõnevõrra madalama signaali.

4.3.2. Massispektromeetri tööparameetrite optimeerimine MALDI režiimis

Eksperimentide käigus optimeeriti otsaplaatidele ja sisemiste plaatidele rakendatavaid pingeid ning ergastuspulsse. Leiti, et optimaalsed mõõteraku plaatidele rakendatavad pinged on küllaltki tundlikud vaakumsüsteemis oleva rõhu suhtes, seetõttu kontrolliti ja vajadusel muudeti spektromeetri seadeid eksperimendi käigus regulaarselt. Silmas peab pidama, et rõhumõõdiku näit sõltub oluliselt vaakumsüsteemis olevate ainete molekulmassidest, seega on allpool toodud väärtused ligikaudsed ning sobilikud töös kasutatud ainete ionide m/z vahemikule 140-600.

MALDI allikas tekitatud ning ICR rakku kogutud Tos₂N⁺ ionide liikumine sünkroniseeritakse ühtseks paketiks ning ergastatakse raadiosagedusliku ergastuspulsi abil. Niiviisi suurendatakse nende ionide kineetilist energiat ja tsüklotroonimise kiirust ning viiakse ionid kõrgematele orbiitidele. Sel moel suurendatakse ajaühikus analüsaatoriruumis olevate tugevate hapete aurudega prootoni ülekande reaktsioonini viivate põrgete hulka. Samas suurendab ergastuspulsi kasutamisest tingitud siseenergia kasv ainete fragmenteerumist. Ainete

ergastamisel liiga kõrgele orbiidile toimub nende neutraliseerumine mõõteraku plaatide sisepinnal ning signaali intensiivsuse kahanemine. Selles töös uuritud perfluoreeritud ained on suhteliselt ebastabiilsed ning fragmenteervad kergesti, seetõttu võis sageli täheldada fragmenteervunud ioonide osakaalu kasvu ergastuspulsi energia või kestvuse suurendamisel. Ergastada võib korraga vabalt valitavas laias m/z vahemikus olevaid ioone või kindla massi ja laengu suhtega ioone.

Laia m/z vahemikus ioonide ergastamiseks kasutatava raadiosagedusliku ergastuspulsi (*radio frequency sweep* – RFS) puhul olid muudetavateks parameetriteks impulsi pinge amplituudväärtus (AV) ning pulsi kestvus. Mida kõrgem on kasutatav AV ning pikem on ergastuspulss, seda rohkem energiat ioonidele antakse. Üldjuhul andsid suurem AV ja pikem kestvus kõrgema uuritavate ainete ioonide intensiivsuse massispektris, kuid samas suurenes ka nende fragmenteervumine. Liiga suure energiaga ergastuspulss põhjustab ioonide neutraliseerumist mõõteraku pinnal ning seetõttu signaali halvenemist. Optimaalsed ergastuspulsi parameetrite väärtused sõltuvad tugevalt rõhust analüsaatoris. Rõhul umbes $5 \cdot 10^{-8}$ mbar oli RFS jaoks sobilik AV 40 – 60 V ning kestvus 2 – 10 ms. Mida kõrgem on rõhk, seda rohkem toimub osakestevahelisi kokkupõrkeid ajaühikus, seda rohkem tekib detekteeritavaid osakesi ning seetõttu on vaja kasutada nõrgemat ergastuspulssi (10 – 25 V rõhul üle 10^{-7} mbar).

RFS ergastuspulssi kasutatakse ka vahetult enne detekteerimist. See on detekteeritava signaali tekke seisukohast äärmiselt oluline, sest ioonid ergastatakse ühte faasi ja sarnasele orbiidile. Ergastuse tulemusena viiakse ioonid kõrgematele orbiitidele ehk detektorplaatidele lähemale, nii tekib kõrvalvooluahelas tugevam vool ning saadakse intensiivsem signaal. Selle RFS pulsi mõju signaali intensiivsusele on suur, sõltuvalt analüsaatoris olevast rõhust. Rõhul umbes $5 \cdot 10^{-8}$ mbar oli pulsi sobiv AV vahemikus 80 – 120 V, enamasti parandas see signaali oluliselt. Rõhul üle 10^{-7} mbar oli sobiv pinge alla 20 V.

Prootoni ülekande reaktsioonide toimumise seisukohast uuritavate ainete vahel oli sobivam ergastada vaid ToS_2N^- ioone. Kindla m/z -ga ioonide ergastamiseks on antud massispektromeetril kaks võimalust. Jõulise raadiosagedusliku ergastuse (*radio frequency burst* – RFB) korral antakse lühiajaline tugev impulss väga kitsale m/z -vahemikule. Ioonide pehmemaks ergastamiseks sobib paremini ioonide tsüklotroonimise sagedusest madalama sagedusega

pulsside abil ergastamine (*sustained off-resonance irradiation* – SORI). Ka nende pulsside puhul reguleeriti analoogselt RFS tüüpi ergastusele pinge amplituudväärtust ning kestvust. RFB puhul on rõhul $5 \cdot 10^{-8}$ mbar optimaalne kestvus 50 – 200 μ s ning pinge AV 20 – 50 V ning SORI korral vastavalt 100 – 400 ms ja 2 – 5 V (pulsi sageduse erinevusena tsüklotroonimise sagedusest kasutati juhtprogrammi poolt pakutud vaikeväärtust vastavalt valitud m/z -le), kõrgematel rõhkudel on sobivad pinge väärtused mõnevõrra madalamad. Ülaltoodud väärtustest lühema kestvuse ja madalama pinge korral on nende ergastuspulsside mõju liiga väike. Suuremate väärtuste korral tekkis eriti SORI puhul massispektrisse palju erinevatest ioonidest tingitud madala m/z -ga piike, lisaks tõusis ka müratase. ToS_2N^- ulatuslikul fragmenteerumisel liiga kõrge energiaga ergastuspulsi puhul oli märgata ka masinasse sisestatavate ainete ioonide piikide intensiivsuste vähenemist.

Otsaplaatidele ning sisemistele rõngastele rakendatava pinge mõju on sarnane, nende abil toimub mõõterakus olevate ioonide lõksustamine ning ruumiliselt kitsamasse alasse kokku surumine, mis suurendab prootoni ülekande reaktsioonini viivate põrgete arvu ajaühikus rakus olevate ioonide ja neutraalide vahel. Kõrgem pinge otsaplaatidel surub ioone rohkem raku keskele, kus toimub detekteerimine. Sobiv pinge otsaplaatidel uuritavate ainete puhul on -3 kuni -7 V ning sisemistel rõngastel -0,5 kuni -2,5 V.

Signaali intensiivsuse vahetuks reguleerimiseks sobis kõige paremini laseri võimsuse muutmine. Mida kõrgem on laseri poolt kiiratava impulsi intensiivsus, seda rohkem ioone ionisatsiooni käigus tekitatakse. Kõrgem laseri võimsus kulutab aga rohkem plaadile kantud tahkeid aineid. Eksperimentide käigus oli laseri võimsus reguleeritud tarkvaraliselt tavaliselt 40-50%.

4.4 EI metoodika väljatöötamine

Töötati välja EI ionisatsioonimeetodi abil halvasti lenduvate superhapete gaasifaasiliste happelisuste mõõtmise metoodika. See metoodika sisaldab järgnevaid etappe:

- a) uuritavate superhapete sisestamine vaakumsüsteemi, nende osarõhkude reguleerimine ning stabiliseerumine
- b) termoelektronide tekitamine EI ioonallikas ja nende kiirendamine ICR rakku

- c) uuritavate hapete ioniseerimine elektronide abil ning anioonide teke
- d) uuritavate hapete vaheliste reaktsioonide kulgemise jälgimine ajas tasakaalu tekkimiseni

EI meetodi abil uuriti tasakaale nii madalamal rõhul (5 kuni $9 \cdot 10^{-8}$ mbar) kui ka kõrgemal rõhul (3 kuni $5 \cdot 10^{-7}$ mbar). Kõrgemal rõhul saabus prootonvahetuse tasakaal vaakumsüsteemi sisestatud ainete vahel tavaliselt 15 – 30 sekundi jooksul, madalamal rõhul 5 – 10 minuti jooksul.

Töö eesmärgiks oli leida sobivad seaded EI metoodika jaoks, et uuritavate ainete vahelise tasakaalu saabumine oleks massispektrite vahendusel võimalikult hästi jälgitav.

4.4.1 EI ioonallika tööparameetrite optimeerimine

Reguleeritavad parameetrid EI ioonallika puhul on filamendi kuumutuspinge, elektronide kiirendamise pinge ning ioniseerimispulsi kestvus.

Filamendi kuumutuspinge abil saab reguleerida emiteeritavate elektronide hulka – mida kõrgem on kuumutuspinge, seda intensiivsem on elektronide termoemissioon. Eksperimentide käigus oli kuumutuspinge väärtus vahemikus 3,2 kuni 3,7 V. Selle parameetri väärtuse suurendamine andis üldjuhul intensiivsema signaali. Samas lühendab kõrgem kuumutuspinge filamendi eluiga ning liiga kõrge pinge kasutamine võib põhjustada filamendi läbipõlemise. Väärtustel üle 3,7 V oli tihti märgata piikide lõhenemist, mis viitab liiga suurele ionide hulgale mõõterakus.

Elektronide voo kiirendamise pinge abil reguleeriti emiteeritud elektronide energiat. Kõrgem energia suurendab põrgetel neutraalsete gaasimolekulidega tekkivate ionide hulka, kuid samas võib põhjustada ka tekkinud ionide ulatuslikumat fragmenteerumist. Ergastuspinget varieeriti vahemikus -8 kuni -65 V, enamasti jäi kasutatud väärtus -40 ja -50 V vahele. Näiteks $C_6(CF_3)_5SH$ puhul oli märgata HF intensiivset elimineerumist ka kiirendamispinge -20 V korral, mistõttu tuli kasutada selle aine uurimisel madalamaid kiirendamispinge väärtusi. Üldjuhul kompenseeriti kiirendamispinge madalat väärtust mingil määral kuumutuspinge tõstmisega, kuid liiga madala kiirendamispinge puhul jääb signaal siiski liiga nõrgaks.

Signaali intensiivsuse vahetuks reguleerimiseks EI meetodi korral kasutati elektronionisatsiooni pulsi pikkust, sest selle mõju muudele signaali omadustele (näiteks

isotoopsuhe või piikide kuju) oli kõige väiksem. Mida pikem on ionisatsioonipulss, seda rohkem elektronide interaktsioone neutraalsete molekulidega toimub ning kokkuvõttes seda intensiivsem on massispekter (analoogne laseri võimsusega MALDI meetodi puhul). Tavaliselt oli ionsatsioonipulsi pikkus 200 ms. Liiga tugeva signaali ning lühikese reaktsioonaja korral (ionisatsioonipulss peab olema lühem kui reaktsiooniaeg) kasutati ka väärtusi 10 – 100 ms.

Üldiselt sobisid toodud parameetrite väärtused nii madalama kui ka kõrgema rõhu korral, mõningatel juhtudel oli kõrgemal rõhul parema signaali intensiivsuse ja kvaliteedi huvides põhjendatud tavalistest mõnevõrra madalamate väärtuste kasutamine. Parim isotoopsuhe saavutati tavaliselt keskmise signaali intensiivsuse juures (*TotInt* 50-150 ühikut ühe reaktsioonitsükli kohta).

4.4.2 Massispektromeetri tööparameetrite optimeerimine EI režiimis

EI meetodi puhul optimeeriti mõõteraku otsaplaatidele ja sisemiste rõngastele rakendatavaid pingeid ning enne detekteerimist kasutatavat ionide ergastuspulssi. Erinevalt MALDI metoodikast ei olnud EI meetodi puhul vaja kasutada täiendavat ergastuspulssi, kuna prootoni ülekande reaktsioonide käivitamiseks vajalike ionide hulka reguleeriti elektronide energia suurendamise või vähendamise kaudu.

Sisemistele rõngastele ja otsaplaatidele rakendatava pinge optimeerimisel ilmnas, et suhteliselt laias vahemikus (vastavalt -0,5 kuni -4 ja -2 kuni -7 V) oli parameetri muutmise mõju massispektrile sisuliselt tühine ning teatud äärmistest väärtustest alates toimus järsk signaali halvenemine. Seetõttu hoiti enamike eksperimentide käigus sisemistele rõngaste pinge -1 ning otsaplaatidele rakendatav pinge -3 V ning neid väärtusi muudeti vaid madala signaali intensiivsuse või kvaliteedi korral. Sama kehtis ka detekteerimiseelse ergastuspulsi kohta, mille optimaalne AV oli sõltumata rõhust tavaliselt 100 V. Harvadel juhtudel kõrgemate rõhkude korral võis paremaid tulemusi saada mõnikümmend volti madalamate väärtustega.

4.5 Väljatöötatud metoodikate võrdlus

EI meetodi üheks eeliseks väljatöötatud MALDI meetodi ees on tema mugavus – ionisatsioon toimub kõrge energiaga elektronide toimel vahetult mõõterakus ning puudub vajadus opereerida täiendavate ainete ja lahustega. EI meetod on sobilik neutraalsete hapete osarõhkude suhte hindamiseks lühikese reaktsiooniaja massispektrist (Leito *et al* 2009 [2]). EI meetodil on vähem saadava signaali kvaliteeti ning eksperimendi õnnestumist mõjutavaid parameetreid ning nende sõltuvus rõhust vaakumsüsteemis on uuritud ainete korral oluliselt madalam kui MALDI meetodil. MALDI meetodi puhul sai rõhkudel üle 10^{-7} mbar töötada vaid erandjuhtudel, madalamatel rõhkudel on andmete kogumine on aga oluliselt ajamahukam, kuna tasakaalude püstitumine võtab mitmeid kordi kauem aega. EI meetodi puudusena võib välja tuua, et selle puhul esineb (eriti kõrgema molekulmassi ja fluorisisaldusega ainete korral) uuritavate ainete ulatuslikumat fragmenteerumist, MALDI seevastu võimaldab pehmemat ionisatsiooni ja vähem ulatuslikku fragmenteerumist.

Väljatöötatud MALDI-MS metoodika gaasifaasiliste prootoni ülekande reaktsioonide uurimiseks loob eeldused selle metoodika edasise rakendamise uuringuteks. Eeldatavasti on maailmas MALDIioonallikaga massispektromeetreid oluliselt rohkem kui rakusisese EI allikaga massispektromeetreid. Ioonide lõksustamise võimalusega MALDI-MS seadmed võiksid mõningate täienduste järel sobida gaasifaasiliste happelisuste või aluselisuste mõõtmiseks.

4.6 GA mõõtmiste metoodika

Üksiku GA mõõtmise käigus leitakse kahe uuritava happe gaasifaasiliste happelisuste vahe ehk $\Delta\Delta G_a$. Mõõtmiste metoodika on mõlema kasutatud ionisatsioonimeetodi korral sarnane ning koosneb viiest etapist:

- a) uuritavate hapete aurude ühekaupa järjestikune sisestamine massispektromeetri vaakumsüsteemi ning nende osarõhkude reguleerimine ja stabiliseerumine
- b) neutraalsete hapete ioniseerimine MALDI või EIioonallika abil ning uuritavate hapete vaheliste prootoni ülekande reaktsioonide initsieerimine

- c) prootoni ülekande reaktsioonide jälgimine erinevate reaktsiooniaegade massispektrite vahendusel tasakaaluoleku saabumiseni
- d) uuritavate superhapete sisestamise ühekaupa järjestikune lõpetamine ning vaakumsüsteemist eemaldamine
- e) eksperimendi käigus kogutud andmete töötlus ning $\Delta\Delta G_a$ arvutus

Mõõtmiste suurimaks väljakutseks ning määramatuse allikaks on uuritavate superhapete osarõhkude hindamise täpsus segudes, kuna ainete osarõhkusid kõrgvaakumsüsteemis pole võimalik vahetult täpselt mõõta.

Eksperimendi käigus kontrolliti regulaarselt massispektrite kvaliteeti. Jälgiti isotoopsuhete vastavust teoreetilistele, piikide kuju ja signaali koguintensiivsust ning vajadusel korregeeriti spektromeetri seadeid. Rõhumõõdiku näitu logiti minutilise intervalliga kogu eksperimendi ajal ning ainete osarõhkude võimalikke triive võeti arvesse. Vaakumsüsteemi temperatuuri kontrolliti mõõtmiste käigus regulaarselt.

4.6.1 Uuritavate superhapete sisestamine vaakumsüsteemi

Enamik uuritud ainetest olid piisaval määral lenduvad ning need sisestati vaakumsüsteemi VMIA liidese kaudu. Ainete sisestamisel prooviti saavutada olukord, kus konkreetse uuritava superhappe vaakumsüsteemi sisenemine ning sealt eemaldumine toimuksid võrdse kiirusega. Sellises olukorras on aine osarõhk vaakumsüsteemis ajas püsiv.

Esmalt leiti stabiilne kõrgvaakumsüsteemi baasrõhu väärtus (nii avatud kui suletud GV korral), kontrolliti võimalike lekete esinemist sisestussüsteemis ning puhastati uuritavad happed lenduvatest lisanditest sisestussüsteemi vaakumpumpade abil. Seejärel sisestati uuritavad happed ühekaupa vaakumsüsteemi ning reguleeriti nende osarõhk analüsaatori rõhumõõdiku näidu abil ligikaudselt soovitud väärtuseni. Tavaliselt jälgiti ainete aurude jõudmist massianalüsaatorisse massispektrite vahendusel reaktsiooniajal üks sekund. Sisestatava superhappe jõudmisel massianalüsaatorisse on esmalt massispektris näha happele iseloomulike ioonide (happe anioon, fragmentioonid) piikide ilumist ning seejärel nende suhteliste intensiivsuste kasvu. Ainete aurude levimise kiirus vaakumsüsteemis sõltub tugevalt aine omadustest, uuritud ainete jõudmine mõõterakku võis võtta aega mõnest sekundist mõne tunnini alates aine sisestamise

alustamisest. Mõõtmiste seisukohast on soovitatav, et sisestatava happe aniooni intensiivsus lühikese reaktsioonaja massispektris oleks vähemalt sama kõrge kui teiste massispektris näha olevate ionide intensiivsus, eelistatult aga oluliselt kõrgem. Aine osarõhk vaakumsüsteemis loeti stabiliseerunuks, kui rõhumõõdiku näit ning happe aniooni piigi suhteline intensiivsus massispektris olid saavutanud soovitud väärtuse ning püsinud stabiilsena vähemalt 30 minutit. Kui esimesena sisestatava aine osarõhk oli stabiliseerunud, alustati teise aine sisestamist analoogselt eespool kirjeldatule. Kui ka teisena sisestatava aine osarõhk oli stabiliseerunud, alustati mõõtmistega. Sisestatava aine osarõhu stabiliseerumise kiirus on üsna varieeruv, enamasti kulus aine sisestamiseks ning osarõhu stabiliseerumiseks kokku 1 kuni 2 tundi. Ainete sisestamise põhimõtted on nii sisestusjärjekorras esimese kui ta teise aine puhul samad.

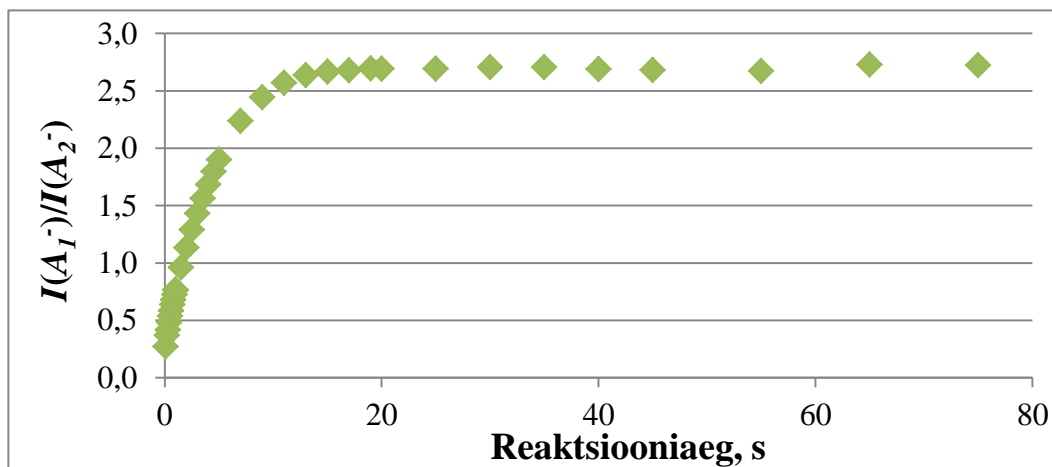
Töö käigus prooviti ka mõningaid raskemini lenduvaid asendatud aromaatses tuumaga sulfoonimide, ent piiratud masina kasutusaja tõttu ei jõutud nende ainete mõõtemetoodika väljatöötamisega määrani, kus selle abil saaks esitada usaldusväärseid kvantitatiivseid tulemusi nende hapete tugevuste kohta. Seetõttu ei kirjeldata käesolevas töös varraste abil ainete sisestamise metoodikat.

4.6.2 Massispektrite kogumine ning ainete sisestamise peatamine

Selleks, et näha sisestatud ainete vaheliste prootoni ülekande reaktsioonide kulgu ning teha kindlaks tasakaaluoleku saabumine, koguti eksperimendi käigus massispektreid erinevate reaktsiooniaegade juures. Teatud reaktsioonijärgselt alates jääb uuritavate hapete anioonide intensiivsuste suhe massispektris konstantseks ehk vaakumsüsteemis olevate hapete aurude vahel saabub prootonvahetustasakaal. Eksperimentide käigus teostati mõõtmisi, kus raadiosagedusliku pulsi abil eemaldati ionisatsioonijärgselt kõik tekkinud ionid peale ühe mõõdetava happe anioonide mõõterakust. Kõikidel juhtudel, kui varasemalt oli täheldatud prootonvahetustasakaalu saabumist, püstitus tasakaal. Seega olid uuritavate hapete ionide intensiivsuste muutused põhjustatud prootoni ülekande reaktsioonide tõttu. Reaktsiooniaegade valikul jälgiti, et kajastatud oleksid nii lühikesed (0,1 kuni 1 sekund), tasakaalueelsed kui ka tasakaalujärgsed reaktsioonijad. Lühikese reaktsioonaja spektreid koguti regulaarselt mõõtmiste käigus, et jälgida ainete osarõhkude suhte võimalikke muutusi massianalüsaatoris ning vajadusel võtta seda

ka arvesse. Tasakaalujärgsete reaktsiooniaegade spektrid on vajalikud, et olla veendunud, et tõeline tasakaal on saavutatud. Reaktsiooniaegade valikut iseloomustab joonis 3. Selle näite puhul on prootonvahetuse tasakaaluolek saavutatud umbes peale 20. sekundit.

Joonis 3: Uuritavate ainete vaheliste prootoni ülekande reaktsioonide tasakaalu saavumine väljendatuna happe anioonide intensiivsuste suhte ja reaktsiooniaja vahelise seosena.



Eksperimenti lõpus suleti esmalt teisena sisestatud aine sisestusliini lekkeventiil. Kui rõhumõõdiku näit oli seejärel stabiliseerunud ning püsinud stabiilsena vähemalt 30 minutit (ehk teisena sisestatud aine oli vaakumsüsteemist täielikult eemaldatud ning rõhk analüsaatoris moodustus baasrõhust ja esimesena sisestatud aine aurude tekitatud rõhust), suleti ka esimesena sisestatud aine sisestusliini lekkeventiil.

4.6.3 Eksperimenti käigus kogutud andmete töötlus

Töö käigus kogutud andmed salvestati digitaalsel kujul ning andmetöötluseks imporditi need MS Office Excel tabelarvutusprogrammi.

$\Delta\Delta G_a$ arvutati GA mõõtmise käigus kogutud andmetest vastavalt võrranditele 4 ja 5. $\Delta\Delta G_a$ arvutamiseks vajalike ionsete osakeste hulkade suhte leidmiseks kasutati uuritavate hapete anioonide intensiivsusi tasakaaluolekus. Uuritavate superhapete aurude osarõhkusid

mõõterakus on võimalik hinnata manomeetriliselt või lühikese reaktsioonaja massispektrite kaudu. [2][11]

Manomeetriline meetod põhineb analüsaatoriruumi rõhumõõdiku (kalibreeritud N_2 -ga) näidul. Ainete osarõhud arvutati rõhumõõdikult registreeritud summaarsest rõhulugemist. Arvutustes kasutatud osarõhkude hinnangud saadi, kui rõhumõõdiku näidu põhjal arvutatud väärtused korrigeeriti rõhumõõdiku näidu tundlikkust mõõdetavast gaasi suhtes arvestava parandi (S_r) ja baasrõhu väärtusega. Sellel meetodikal on mitmeid puuduseid: raskesti lenduvate, keemiliselt ebastabiilsete ning väga reaktsioonivõimeliste ainete mõõtmisel ei ole võimalik kindlalt väita, et rõhumõõdiku näidu kasvu põhjustab sisestatava aine osarõhu kasv.

Lühikese reaktsioonaja massispektritest hinnati uuritavate hapete osarõhkude suhte nende anioonide intensiivsuste suhte järgi massispektrites (sarnaselt Leito *et al* [2]). Seos intensiivsuste suhte ja reaktsioonaja vahel ei olnud enamasti lineaarne, seetõttu kasutati intensiivsuste suhte leidmiseks logaritmimeist. Logaritmitud suhete ja reaktsioonaja graafikud andsid kõrgemaid R^2 väärtusi ning graafiku moodustamiseks kasutatav punktide arv mõjutas saadud väärtust oluliselt vähem kui logaritmimata suhete ekstrapoleerimisel. Erinevatel lühikestel reaktsiooniaegadel saadud hapete anioonide intensiivsuste kümnendlogaritmitud suhetest moodustati sirge, mis ekstrapoleeriti reaktsioonaja teljel nullini. Saadud väärtus võeti kümne astmesse ning saadi esialgne hapete anioonide intensiivsuste suhe mõõterakus enne prootoni ülekande reaktsioonide algust uuritavate hapete vahel. Saadud intensiivsuste suhet korrigeeriti sidemeparandite suhtega, et arvestada EI efektiivsust erineva keemilise koostise ja suurusega molekulide puhul. Korrigeeritud reaktsioonieelne anioonide intensiivsuste suhe loeti vastavaks neutraalsete hapete osarõhkude suhtele. Lühikese reaktsioonaja massispektreid koguti eksperimendi käigus regulaarselt ning saadud osarõhkude suhete põhjal arvestati võimalikke osarõhkude triive eksperimendi käigus. Rõhkude suhte arvutamiseks kasutatud lähenduste kehtivust pole veel lõplikult kontrollitud, kuid sel meetodil saadi oluliselt kokkulangevamad tulemused kui manomeetrilisel meetodil. Kuna uuritavad ained olid oma keemilise koostise, omaduste ning happelisuse poolest sarnased, võib seda osarõhkude suhte leidmise meetodit pidada uuritud ainete korral usaldusväärsemaks kui manomeetrilist meetodit.

Lühikese reaktsioonaja massispektritest saadakse adekvaatne osarõhkude suhte hinnang tingimusel, et ionisatsioonireaktsioonide käigus on tekkivate fragmentide hulk mõlema sisestatava aine korral proportsionaalselt võrdne vastava happe osarõhuga vaakumsüsteemis. Uuritava happe fragmenteerumisel väheneb vastava happe aniooni intensiivsus massispektris. Kui üks sisestatavatest ainetest fragmenteerub teisest proportsionaalselt oluliselt rohkem ning seda ei arvestata, väheneb osarõhkude suhte hinnangu täpsus. Fragmentide arvestamise jaoks tuleb varasemate eksperimentide massispektritega võrdlemisel kindlaks teha, kas fragmendi intensiivsus on põhjustatud parasjagu sisestatava ainekoguse poolt ning fragment massispektrist identifitseerida. Selleks leitakse fragmendi oletatav elementkoostis ning võrreldakse fragmendi isotoopsuhteid massispektris oletatava elementkoostise teoreetiliste isotoopsuhetega. Kui isotoopsuhted ja m/z massispektris vastavad teoreetilistele, loetakse fragment tuvastatuks. Fragmentide arvestamine on põhjendatud, kui fragment on tekkinud eksperimendi käigus sisestatavast ainekogusest, mitte sama aine varasema sisestamise jääkidest vaakumsüsteemis. Fragmentide arvestamiseks osarõhkude suhte hindamisel leiti reaktsioonieelne fragmendi ja happe aniooni intensiivsuste suhe. Seos kindla superhappe fragmentiooni ning protoneerimata vormi intensiivsuste suhte ja reaktsioonaja vahel oli mittelineaarne ning seetõttu logaritmiti fragmentiooni ja vastava happe aniooni intensiivsuste suhted. Erinevatel reaktsiooniaegadel saadud logaritmitud suhetest moodustati sirge, mis ekstrapoleeriti reaktsioonaja teljel nullini. Saadud väärtus võeti kümne astmesse ning leiti reaktsioonieelne fragmentiooni ja vastava happe aniooni intensiivsuste suhe. Saadud suhe korrutati happe aniooni intensiivsusega ning liideti algsele intensiivsusele. Sel moel leiti happe aniooni intensiivsuse hinnang massispektris olukorras, kus fragmentatsiooni ei esineks. Selle arvutusmeetodi kasutamisel saadud tulemusi on analüüsitud peatükis 5.3.2.

5. Tulemused ja arutelu

Töötati välja meetodikad superhapete gaasifaasiliste happelisuste mõõtmiseks MALDI-FT-ICR-MS ning EI-FT-ICR-MS meetoditel Tartu Ülikooli MALDI/EI-FT-ICR massispektromeetril.

Väljatöötatud metoodikaid rakendati halvastilenduvate superhapete GA mõõtmiseks, saadud tulemusi võrreldi kirjanduses esitatud eksperimentaalsete ja teoreetiliste GA andmetega.

5.1 MALDI meotodika väljatöötamine

Esmalt leiti uuritavate ainete ionide saamiseks sobiv MALDI lahuse koostis. Algselt kasutati DHB lahust 10-kordses atsetonitriili koguses, kuid selle lahuse abil saadud signaalide intensiivsused ei olnud rahuldavad. Piisava intensiivsusega signaali saamiseks massispektrites oli vaja MALDI lahustele lisada mõnda paremini ioniseeruvat, kuid uuritavate hapetega võrreldes tunduvalt nõrgemat hapet, selles töös kasutati Tos_2NH . Vee lisamine atsetonitriilile suurendas DHB ja Tos_2NH lahustuvust. Kõrgeim signaali intensiivsus massispektris saadi, kui MALDI lahuseks kasutati DHB – Tos_2NH 4:1 segu lahustatuna 10-kordses atsetonitriil – vesi 4:1 segu koguses.

Optimaalse MALDI lahuse korral oli mõõterakku jõudnud nõrga happe ionide (Tos_2N^-) hulk laseri impulsi intensiivsuse abil hästi reguleeritav (väga lühikese reaktsioonaja juures oli massispektris näha praktiliselt ainult Tos_2N^- ionide piiki) ning piisav prootonvahetuse jälgimiseks. Uuriti, kuidas erinevad ergastuspulsid mõjutavad ionide fragmenteerumist ning ionide ja neutraalide vahelisi prootoni ülekande reaktsioone ning leiti uuritavate ainete gaasifaasiliste happelisuste mõõtmiseks sobivad ergastuspulsi parameetrite vahemikud. Uuritavate hapete ja nende anioonide vahel toimuvate prootoni ülekande reaktsioonide jälgimine massispektrite vahendusel tasakaaluoleku saabumiseni oli tihti raskendatud, kuna signaali intensiivsus pika reaktsioonaja korral (üle 2 minuti) vähenes märgatavalt. Lisaks ei õnnestunud enamasti saada piisavalt intensiivset signaali rõhkudel üle 10^{-7} mbar. Seega vajab metoodika edasi arendamist.

5.2 EI metoodika väljatöötamine

Uuritavate hapete anioone tekitati EI ioonallika abil piisaval hulgal prootoni ülekande reaktsioonide jälgimiseks massispektrite vahendusel. Töös uuritud ainete gaasifaasiliste happelisuste mõõtmiseks leiti optimaalsed EI ioonallika ja massispektromeetri seaded. Prootoni

ülekanne reaktsioonid ning nende tasakaalu saabumine olid jälgitavad laias reaktsioonaja- ja rõhuvahemikus. Uuritud perfluoreeritud sulfoonimiidide ainepaaride vahel saadi omavahel heas kooskõlas olevaid kokkulangevaid $\Delta\Delta G_a$ väärtusi erinevatel osarõhkude suhetel (tabelid 2 ja 4).

5.3 Väljatöötatud metoodikate rakendamine

GA mõõtmistel kasutati peamiselt EI meetodit, kuna EI meetod sobib selles töös uuritud ainete jaoks paremini kui MALDI meetod. EI meetod sobib paremini neutraalsete hapete osarõhkude hindamiseks lühikese reaktsioonaja massispektritest ning töötamiseks kõrgemal rõhkul (üle 10^{-7} mbar).

Nelja uuritud sulfoonimiidi omavaheliste paaride mõõtmistel saadi kokkulangevaid tulemusi, kui osarõhkude suhteid hinnati lühikese reaktsioonaja massispektritest. Uuritud sulfoonimiidid on vedelas olekus suhteliselt viskoossed ained ning süsinik-fluor ahela pikenemisel väheneb ka nende lenduvus. Arvatakse, et need ained adsorbeeruvad tugevalt vaakumsüsteemi pindadele, sest tavalised vaakumsüsteemi puhastamise protseduurid ei ole nende ainete puhul piisavalt efektiivsed. Uuritud sulfoonimiidide anioonide ja fragmentide jäljed olid massispektris pikema reaktsioonaja korral vaadeldavad mitme kuu vältel pärast nende ainete sisestamist. Järjestikustel eksperimentidel tekkis olukord, kus uue eksperimendi ainete sisestamisega paralleelselt toimus mitme tunni vältel eelnevate eksperimentide käigus sisestatud ainete desorptsioon vaakumsüsteemi pindadelt ning seetõttu võis massispektrite vahendusel jälgida varasemate eksperimentide ajal uuritud ainetele omaste piikide ilmutumist ja nende kasvu. Seetõttu kasutati osarõhkude hindamiseks peamiselt lühikese reaktsioonaja massispektreid, kuna see meetod ei sõltu vaakumsüsteemis olevate võimalike lisandite poolt tekitatavast aururõhust.

Varasemalt uuritud ainete jälgede tõttu vaakumsüsteemis ei saadud kvantitatiivseid tulemusi nõrgemate uuritud superhapete jaoks. Vaakumsüsteemis olevad sulfoonimiidid GA väärtustega 278,6 – 286,5 kcal/mol [4] põhjustavad ka madala suhtelise sisalduse juures $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (GA 299,5 kcal/mol [3]), $\text{C}_6(\text{CF}_3)_5\text{SH}$ (GA 300,9 kcal/mol [2]), $\text{C}_6(\text{CF}_3)_5\text{OH}$ (GA 299,0 kcal/mol [2]) ja teiste sarnase tugevusega hapete anioonide ulatusliku protoneerumise ja sellest tulenevat signaali vähenemise. Seetõttu tekkis mõõtmisel olukord, kus selliste hapete anioonide intensiivsused kahanesisid sageli nullini oluliselt enne prootonvahetustasakaalu

saabumist. Saadud tulemused on pigem kvalitatiivsel tasemel ning seetõttu käesolevas töös neil pikemalt ei peatuta. Mõõtmistel keskenduti GA skaala tugevaimate hapete mõõtmisele, kuna sulfoonimiidide esinemine vaakumsüsteemis ei mõjutanud nende ainete vahelise tasakaaluoleku saabumist. Nende ainete mõõtmisel saadi mitmeid omavahel kooskõlas ning kokkulangevaid tulemusi.

5.3.1 $(C_xF_{2x+1}SO_2)_2NH$ mõõtmiste tulemused

Joonisel 4 on toodud käesoleva töös leitud keskmised $\Delta\Delta G_a$ väärtused $(C_xF_{2x+1}SO_2)_2NH$ hapete jaoks, kasutades uuritud ainete osarõhkude hindamiseks lühikese reaktsiooniaja massispektritest pärit andmeid (GA ref. tähistab varasemalt eksperimentaalselt leitud ning GA arv. teoreetilist ΔG_a väärtust B3LYP meetodil erinevate baasifunktsioonide korral). [4]

Mõõdetud $\Delta\Delta G_a$ väärtused on omavahel väga heas kooskõlas. Mõõtmiste suhtelised standardhälbed ei ületa ühegi $\Delta\Delta G_a$ väärtuse puhul 13% (tabel 4). Nende ainete mõõtmiste tulemused kirjeldavad lisatava elektronaktseptoorse $-CF_2-$ rühma mõju sulfoonimiidide happelisusele sõltuvalt kaugusest prootoni doonorist. Süsinik-fluor ahela pikenemisel kasvab sulfoonimiidide happelisus, kuid iga järgneva $-CF_2-$ lüli lisamisel väheneb happelisuse kasv eelmisega võrreldes ligikaudselt poole võrra.

Joonis 4: Koostatud superhappelisuse skaala lõik koos kirjanduse GA andmetega

Hape	$\Delta\Delta G_a$	GA	GA ^c ref.	GA arv. (B3LYP) ^c 6-31+G(d)	GA arv. (B3LYP) ^c 6-311+G(d,p)	GA arv. (B3LYP) ^c 6-311++G(d,p)
1 $(CF_3SO_2)_2NH$		286,5	286,5	285,4	286,9	287,2
2 $(C_2F_5SO_2)_2NH$		283,8	283,7	283,9	285,3	285,4
3 $(C_3F_7SO_2)_2NH$		282,7	281,1	283,3	285,4	285,2
4 $(C_4F_9SO_2)_2NH$		282,1	278,7	282,6	285,1	284,6

^a Kõik väärtused on toodud ühikutes kcal/mol

^b Ankuraineiks on võetud hape 1

^c Andmed viitest [4]

Käesolevas töös leitud $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ ja $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NH}$ $\Delta\Delta G_a$ (2,7 kcal/mol) langeb kokku varasemate eksperimentaalsete väärtusega 2,6 – 2,8 kcal/mol [2] ning 2,5 kcal/mol [3], kus osarõhkude suhe on leitud manomeetrilisel meetodil. Kokkulangevus teoreetilise $\Delta\Delta G_a$ väärtusega sama ainepaari jaoks on parem. Paremini ühtivad saadud tulemused DFT B3LYP 6-311++G(d,p) meetodil arvutatud väärtustega (2,1 kcal/mol) ning pisut paremini G3(MP2) meetodil leitud $\Delta\Delta G_a$ -ga (1,7 kcal/mol [2])

Selles töös leitud $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NH}$ ja $(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)_2\text{NH}$ $\Delta\Delta G_a$ väärtus (1,1 kcal/mol) erineb varasemalt avaldatud eksperimentaalsetest (2,6 kcal/mol) ja teoreetilistest väärtustest (DFT B3LYP meetodil sõltuvalt baasifunktsioonide valikust -0,1 kuni 0,6 kcal/mol).

Samuti erineb $(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)_2\text{NH}$ ja $(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2\text{NH}$ $\Delta\Delta G_a$ väärtus (0,6 kcal/mol) oluliselt M. Zhang *et al* [4] poolt avaldatud eksperimentaalselt leitud $\Delta\Delta G_a$ väärtustest (2,4 kcal/mol), kuid langeb hästi kokku teoreetilise väärtusega (0,3 kuni 0,7 kcal/mol).

Enam kui viiekümne erineva happe baasil on leitud (Toomsalu *et al* [13]), et G3(MP2) meetodil arvutatud gaasifaasiliste happelisuste puhul on keskmine absoluutne viga (eksperimentaalsete väärtustega võrreldes) 2,6 kcal/mol ning B3LYP 6-311++G(d,p) meetodi korral 3,7 kcal/mol. Seega jäävad käesolevas töös leitud tulemused ($(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2\text{NH}$ puhul erinevalt varasemalt avaldatud eksperimentaalsetest $\Delta\Delta G_a$ väärtustest) arvutuste vea piiresse.

5.3.2 Fragmentide arvestamine osarõhkude suhte leidmisel lühikese reaktsioonaja massispektrit

Ühe eksperimendi tulemuste arvutamisel arvestati osarõhkude hindamisel lühikese reaktsioonaja massispektrist lisaks happe anioonidele ka kõige kõrgema intensiivsusega vastava happe fragmenti. Selle eksperimendi käigus erinevaid sulfoonimiide, mille puhul esines suhteliselt tugev $\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2\text{NH}^-$ signaal.

Tabel 1: Fragmentatsiooni arvestamise mõju tulemustele

Hape 1	Hape 2	$\Delta\Delta G_a$	p_1/p_2	$\Delta\Delta G_a$, frag.	p_1/p_2 , frag
$(C_2F_5SO_2)_2NH$	$(C_3F_7SO_2)_2NH$	1,04	4,2	0,90	3,4
$(C_2F_5SO_2)_2NH$	$(C_4F_9SO_2)_2NH$	1,62	10	1,25	6,2
$(C_3F_7SO_2)_2NH$	$(C_4F_9SO_2)_2NH$	0,58	2,5	0,44	2,1
$(CF_3SO_2)_2NH$	$(C_2F_5SO_2)_2NH$	2,61	2,9	2,37	2,2
$(CF_3SO_2)_2NH$	$(C_3F_7SO_2)_2NH$	3,65	12	2,99	5
$(CF_3SO_2)_2NH$	$(C_4F_9SO_2)_2NH$	4,36	34	3,60	12,2

Tabelis 1 on toodud ühe kindla eksperimendi käigus mõõdetud erinevate superhapete paaride $\Delta\Delta G_a$ väärtused (osarõhkude suhet hinnati lühikese reaktsioonaja massispektrist) sõltuvalt sellest, kas fragmentatsiooni arvestatakse. $\Delta\Delta G_a$ tähistab mõõdetud $\Delta\Delta G_a$ väärtust ning p_1/p_2 osarõhkude suhet, kui nende arvutamisel ei ole arvestatud fragmente. $\Delta\Delta G_a$, frag. ning p_1/p_2 , frag. tähistavad vastavalt mõõdetud $\Delta\Delta G_a$ väärtust ning osarõhkude suhet, kui nende arvutamisel on arvestatud fragmentatsiooni.

Fragmentide kaasamine arvutusse vähendab osarõhkude suhet, seetõttu vähendab käesolevas töös mõõdetud paaride puhul fragmentide arvestamine ka $\Delta\Delta G_a$ väärtust (10-25%). Tulemustest ilmneb, et fragmentatsioon mõjutab rohkem kõrgema osarõhuga nõrgemate hapete osarõhu hinnangut ehk happe tugevuse ja fragmenteerunud ionide suhtelise intensiivsuse (võrreldes vastava happe aniooni intensiivsusega) vahel esineb positiivne korrelatsioon.

5.3.3 Teiste ainete mõõtmiste tulemused

Metoodika väljatöötamise käigus prooviti mõõta $C_6(CF_3)_5OH$, CF_3SO_3H ja $C_6(CF_3)_5SH$ gaasifaasilisi happelisusi. Nende superhapete puhul on kirjanduse eksperimentaalsete ja teoreetiliste väärtuste erinevus ca 10 kcal/mol (tabel 3). Mõõtmistel saadi parimal juhul nõrgad signaalid, sest oluliselt tugevamate hapete (GA alla 286,5 kcal/mol) olemasolu mõõterakus põhjustas nõrgemate uuritud hapete ionide intensiivsuste kahanemist müratasemele enne prootonvahetustasakaalu saabumist. Seetõttu ei saadud usaldusväärseid tulemusi ühegi paari puhul (tabeli 2 alumine osa). Need ained vajavad endiselt üle mõõtmist üksteise ja sobivate ankurainete suhtes, et kõrvaldada arvutuse ja eksperimendi vahel esinev vastuolu.

Lisaks prooviti mõõta mõnede kõrge sulamistemperatuuriga superhapete ($3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2)_2\text{NH}$ (GA 293,3 kcal/mol [2]) ja $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{F}_5$ (GA 296,0 kcal/mol [2]) gaasifaasilist happelisust, kasutades ainete sisestamist otsesisestusvarraste abil. Ühelgi juhul ei saavutatud nende ainete puhul mõõtmisteks vajalikku osarõhku kõrgvaakumsüsteemis ning seega jäid happe aniooni intensiivsused lühikese reaktsioonaja massispektris liiga madalaks. Seetõttu seda meetodit käesolevas töös lähemalt ei käsitleta.

Tugevaimate sulfoonimiidide (GA 286,5 kcal/mol või alla selle) suhtes prooviti mõõta $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ gaasifilist happelisust (tabel 2). Ainet prooviti sisestada VMIA liidese kaudu. Erinevate eksperimentide käigus saadud osarõhk vaakumsüsteemis jäid selle aine puhul liiga madalaks. Seetõttu ei õnnestunud prootoni ülekande reaktsioone massispektrite vahendusel jälgida tasakaaluoleku saabumiseni.

6. Kokkuvõte

Töö käigus töötati välja FT-ICR massispektromeetrile halvastilenduvate superhapete gaasifaasiliste happelisuste uurimiseks uudne MALDI meetod ning optimeeriti seadmed EI meetodi rakendamiseks.

Mõlema meetodi jaoks optimeeriti massispektromeetri mõõteraku ning ionallikate tööparameetrid erinevate massianalüsaatoris olevate uuritavate ainete rõhkude korral. MALDI meetodi jaoks töötati välja sobiv ioniseerija-matriks paari koostis superhapete gaasifaasiliste happelisuste uurimiseks. Leiti, et prootoni ülekande reaktsioonide initsieerimiseks on sobivaim DHB matriksile lisada paremini ioniseeruvat nõrka hapet, sobivaks osutus To_2NH .

Töös leiti, et halvastilenduvate uuritud superhapete gaasifaasilise happelisuse mõõtmisteks sobib EI meetod MALDI meetodist paremini, kuna see on lihtsamalt seadistatav ning selle abil saab mõõtmisi läbi viia ka tingimustes, kus rõhk vaakumsüsteemis on üle 10^{-7} mbar.

Koostati arvutusmudelid halvastilenduvate neutraalsete tugevate hapete osarõhkude hindamiseks massispektromeetri kõrgvaakumsüsteemis ning leiti, et uuritud ainete puhul annab kokkulangevamaid tulemusi osarõhkude hindamine lühikese reaktsiooniaja massispektrist.

Väljatöötatud meetodikate abil mõõdeti nelja superhappelise sulfoonimiidi gaasifaasiline happelisus ning võrreldi saadud tulemusi varasemalt kirjanduses esitatud eksperimentaalsete ja teoreetiliste väärtustega. Saadud tulemused loovad eelduse kooskõlalise gaasifaasilise happelisuse skaala edasiseks pikendamiseks uute superhapete abil.

7. Summary

Gas-Phase Acidity Measurements of Superacids using FT-ICR-MS method

In this study a novel MALDI method for measuring gas-phase acidities of superacids with existing FT-ICR mass spectrometer was developed and the EI method was optimized for the same device.

The working parameters of the spectrometer's mass analyzer and ion sources were optimized at different partial pressures of the studied compounds in the high-vacuum system. A proper ionizer-matrix mixture was developed for gas-phase acidity measurements of superacids using the MALDI method. It was found that it is necessary to add a weak acid with good ionization properties to the matrix, Tos_2NH was found to be suitable. The MALDI method requires further development

It was observed that the EI method is more appropriate than MALDI method for measurements of low-volatile superacids because it is more applicable and gives better results when pressures above 10^{-7} mbar are used in the vacuum system.

Two different methods for estimating the partial pressures of the compounds were assessed. It was found that for low-volatile superacids, the estimation from short reaction time mass spectra was more suitable and accurate.

Gas-phase acidities of four bis[perfluoroalkyl]sulfonylimides were measured. The results were compared with the reported experimental and theoretical values. Present results form ground for further extension of the self-consistent gas-phase acidity scale with new superacids

8. Viited

1. Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Molnár, A.; Sommer, J., *Superacid Chemistry*, 2nd ed.; Wiley Interscience, 2009.
2. Leito, I.; Raamat, E.; Kütt, A.; Saame, J.; Kipper, K.; Koppel, I. A.; Koppel, I.; Zhang, M.; Mishima, M.; Yagupolskii, L. M.; Garlyauskayte, R. Y.; Filatov, A. A Revision of the Gas-Phase Acidity Scale below 300 kcal/mol. *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113 (29), 8421–8424
3. Koppel, I. A.; Taft, W. R.; Anvia, F.; Zhu, S.; Hu, L.; Sung, K.; DesMarteau, D. D.; Yagupolskii, L. M.; Yagupolskii, Y. L. *et al*, The Gas-Phase Acidities of Very Strong Neutral Bronsted Acids. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116 (7), 3047-3057.
4. Zhang, M.; Sonoda, T.; Mishima, M.; Honda, T.; Leito, I.; Koppel, I. A.; Bonrath, W.; Netscher, T. Gas-phase acidity of bis[(perfluoroalkyl)sulfonyl]imides. Effects of the perfluoroalkyl group on the acidity. *J. Phys. Chem. A*, **2014**, 27 (8), 676-679.
5. Leito, I. Superacid derivatives in your pocket?; http://www.ut.ee/ams/wp-content/uploads/2012/03/Superacids_Acidity_Leito_Shanghai_2012.pdf viimati uuendatud 03. 2011.
6. McIver, R. T.; McIver, J. R., *Fourier Transform Mass Spectrometry: Principles and Applications*; IonSpec Corporation, 2006.
7. Tartu Ülikool, Analüütiline keemia II loengumaterjal; http://tera.chem.ut.ee/~ivo/ak2/ak2_ms.pdf viimati uuendatud 11.05.2015.
8. Niu, S.; Zhang, W.; Chait, B. T. Direct comparison of infrared and ultraviolet wavelength matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry of proteins; *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 9 (1), 1-7.
9. Summers, R. L. Empirical Observations on the Sensitivity of Hot Cathode Ionization Type Vacuum Gages. *NASA Technical Reports*, **1969**.
10. Miller, K. J. Additivity Methods in Molecular Polarizability. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112 (23), 8533-8542.
11. Trummel, A.; Lipping, L.; Kaljurand, I.; Koppel, I.; Leito, I. Acidity of Strong Acids in Water and Dimethyl Sulfoxide. *J. Phys. Chem. A*, **2016**.

12. Leito, I.; Kaljurand, I.; Koppel, I. A.; Yagupolskii, L. A.; Vlasov, V. M. Spectrophotometric Acidity Scale of Strong Neutral Brønsted Acids in Acetonitrile. *J. Org. Chem.*, **1998**, 63 (22), 7868-7874.
13. Toomsalu, E.; Koppel, I. A.; Burk, P. Critical Test of Some Computational Chemistry Methods for Prediction of Gas-Phase Acidities and Basicities. *J. Chem. Theory Comput.*, **2013**, 9 (9), 3947-3958.
14. Berglund, M.; Wieser, M. Isotopic Compositions of the Elements 2009 (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2011**, 83, 397–410.

9. Lisad

Tabel 2: Üksikute mõõtmiste tulemused

Kuupäev	Hape 1	Hape 2	$\Delta\Delta G_a$	p_1/p_2	Märkused
24.11.2015	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	>0,7	0,4...0,5	p, 1
26.01.2016	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	0,3	4,4	sRTMS, eq, 1
27.01.2016	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	>0,5	1,1	sRTMS, no eq, 1
1.02.2016	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	0,7	2...2,1	sRTMS, eq
12.03.2016	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	1,1	0,7	sRTMS, eq
13.03.2016	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	1,2	0,7	sRTMS, eq
14.03.2016	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	1,0	0,7	sRTMS, eq
15.03.2016	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	1,1	3,5...5	sRTMS, eq
20.03.2016	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	1,0	3,6...4	sRTMS, eq
9.04.2016	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	1,0	4,9...5,3	sRTMS, eq
12.04.2016	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	1,0	5,9	sRTMS, eq
14.04.2016	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	1,1	5,6...6,4	sRTMS, eq
16.04.2016	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	1,0	4,4	sRTMS, eq
19.04.2016	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	1,0	4,2	sRTMS, eq
19.04.2016	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	0,8	3	sRTMS, eq, frag.
	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	1,1(0,2)	0,7...6,4	
1.02.2016	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	1	11,3...14	sRTMS, eq
12.03.2016	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	1,7	1,5...1,6	sRTMS, eq
13.03.2016	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	1,8	1,6	sRTMS, eq
14.03.2016	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	1,6	1,5...1,7	sRTMS, eq
15.03.2016	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	1,6	8...11	sRTMS, eq
20.03.2016	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	1,5	8,2...9,5	sRTMS, eq
9.04.2016	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	>1,5	10,7...11,1	sRTMS, close to eq
12.04.2016	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	>1,6	9...13	sRTMS, close to eq
14.04.2016	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	1,8	11,3...14	sRTMS, eq
16.04.2016	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	1,7	9,8	sRTMS, eq
19.04.2016	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	1,6	10	sRTMS, eq
19.04.2016	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	1,3	6,2	sRTMS, eq, frag.
	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	1,7(0,3)	1,5...14	
27.01.2016	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	0,3	13	sRTMS, 1, eq
28.01.2016	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	0,2	1,2...1,3	sRTMS, 1, eq
1.02.2016	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	0,3	2,1...2,3	sRTMS, eq
14.02.2016	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	>0,1	1,2...1,3	sRTMS, no eq
21.02.2016	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	>0,3	2,3	sRTMS, no eq

12.03.2016	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	0,6	2,3...2,5	sRTMS, eq
13.03.2016	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	0,6	2,4	sRTMS, eq
14.03.2016	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	0,5	2...2,3	sRTMS, eq
15.03.2016	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	0,6	1,7...2,2	sRTMS, eq
20.03.2016	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	0,5	2,2...2,4	sRTMS, eq
9.04.2016	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	>0,5	2,1...2,3	sRTMS, close to eq
12.04.2016	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	>0,6	1,9	sRTMS, close to eq
14.04.2016	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	0,7	2,2...2,4	sRTMS, eq
16.04.2016	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	0,7	2...2,1	sRTMS, eq
16.04.2016	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	>1,3	2...2,1	p, close to eq
19.04.2016	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	0,6	2,5	sRTMS, eq
19.04.2016	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	<2	8,4...10	p, close to eq
19.04.2016	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	0,5	2,1	sRTMS, eq, frag.
	(C₃F₇SO₂)₂NH	(C₄F₉SO₂)₂NH	0,6(0,2)	1,7....2,5	
21.02.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	>2,7	5...8	sRTMS, no eq
12.03.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	2,7	6..7	sRTMS, eq
13.03.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	2,8	6,3	sRTMS, eq
14.03.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	2,6	4...5	sRTMS, eq
15.03.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	2,7	0,5...2	sRTMS, eq
20.03.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	2,8	1,4...1,6	sRTMS, eq
9.04.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	2,9	1,5...1,7	sRTMS, eq
9.04.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	4,9	23,3	p, eq
12.04.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	2,8	2...3	sRTMS, eq
14.04.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	2,7	2,4...3,7	sRTMS, eq
16.04.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	2,7	3,3	sRTMS, eq
19.04.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	2,6	2,9	sRTMS, eq
19.04.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	2,4	2,2	sRTMS, eq, frag.
	(CF₃SO₂)₂NH	(C₂F₅SO₂)₂NH	2,7(0,4)	0,5...7	
21.02.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	>3,7	1,5...2	sRTMS, no eq
12.03.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	3,8	4,7	sRTMS, eq
13.03.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	4,1	4	sRTMS, eq
14.03.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	3,9	3,2...3,5	sRTMS, eq
15.03.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	3,7	2...8	sRTMS, eq
20.03.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	3,8	5,5...6,3	sRTMS, eq
9.04.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	4,0	7,1...7,9	sRTMS, eq
12.04.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	3,8	12,8...23	sRTMS, eq
14.04.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	3,8	14,8...20,5	sRTMS, eq

16.04.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	3,9	16	sRTMS, eq
19.04.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	3,7	12	sRTMS, eq
19.04.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₃ F ₇ SO ₂) ₂ NH	2,9	4,2	sRTMS, eq, frag.
	(CF₃SO₂)₂NH	(C₃F₇SO₂)₂NH	3,9(0,6)	2...23	
21.02.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	>4,3	3,6...4,7	sRTMS, no eq
12.03.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	4,3	11,3	sRTMS, eq
13.03.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	4,6	9,7	sRTMS, eq
14.03.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	4,2	7..9	sRTMS, eq
15.03.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	4,3	4,5...20	sRTMS, eq
20.03.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	4,3	12...14	sRTMS, eq
9.04.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	4,3	16...17	sRTMS, eq
12.04.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	4,3	22...35	sRTMS, eq
14.04.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	4,5	30...45	sRTMS, eq
16.04.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	4,6	34	sRTMS, eq
19.04.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	4,4	34	sRTMS, eq
19.04.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	3,6	12,2	sRTMS, eq, frag.
	(CF₃SO₂)₂NH	(C₄F₉SO₂)₂NH	4,4(0,7)	4,5...45	
21.02.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	C ₄ F ₉ SO ₂ NHSO ₂ C ₆ F ₅	<0,95	9...12	sRTMS, no eq, 1
21.02.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	C ₄ F ₉ SO ₂ NHSO ₂ C ₆ F ₅	<1	2,4	sRTMS, no eq, 1
27.01.2016	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	C ₆ (CF ₃) ₅ OH	>2,5	1...1,8	sRTMS, no eq
21.02.2016	C ₄ F ₉ SO ₂ NHSO ₂ C ₆ F ₅	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	>1,8	2,4...2,6	sRTMS, no eq, 1
26.01.2016	C ₆ (CF ₃) ₅ OH	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	>0,5	7	sRTMS, no eq, 1
27.01.2016	C ₆ (CF ₃) ₅ OH	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	>1	0,9...1,6	sRTMS, no eq, 1
28.01.2016	C ₆ (CF ₃) ₅ SH	(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ NH	>3,1	5	sRTMS, no eq, 1
1.09.2015	C ₆ (CF ₃) ₅ SH	(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂ NH	>0,6	1,7	sRTMS, no eq
14.02.2016	C ₆ (CF ₃) ₅ SH	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	>1,6	0,45	sRTMS, no eq
14.02.2016	C ₆ (CF ₃) ₅ SH	(CF ₃ SO ₂) ₂ NH	>4	13,7	p, no eq, 1
1.09.2015	C ₆ (CF ₃) ₅ SH	CF ₃ SO ₃ H	0,2	1,9...2	sRTMS, eq
28.01.2016	C ₆ (CF ₃) ₅ SH	CF ₃ SO ₃ H	0,4	2...2,5	sRTMS, 1, eq
14.02.2016	C ₆ (CF ₃) ₅ SH	CF ₃ SO ₃ H	>1	2	sRTMS, no eq
26.01.2016	CF ₃ SO ₃ H	C ₆ (CF ₃) ₅ OH	>3,2	6	p, no eq, 1
26.01.2016	CF ₃ SO ₃ H	C ₆ (CF ₃) ₅ OH	>0,2	0,1	p, no eq, 1
27.01.2016	CF ₃ SO ₃ H	C ₆ (CF ₃) ₅ OH	2,2	0,9	sRTMS, eq, 1
27.01.2016	CF ₃ SO ₃ H	C ₆ (CF ₃) ₅ OH	3,8	5,5	p, eq, 1
28.01.2016	CF ₃ SO ₃ H	C ₆ (CF ₃) ₅ SH	1,4	2,4	sRTMS, eq, 1
28.01.2016	CF ₃ SO ₃ H	C ₆ (CF ₃) ₅ SH	3,3	2,4	p, eq, 1

Kindla ainepaari mõõtmiste kokkuvõtval real on toodud $\Delta\Delta G_a$ parim hinnang (sulgudes määramatuse hinnang) ning rõhkude suhe üle parima hinnangu leidmiseks kasutatavate mõõtmiste.

p – rõhkude suhe on leitud manomeetrilisel meetodil

sRTMS – rõhkude suhe on leitud lühikese reaktsiooni aja massispektrist

frag. – rõhkude suhte leidmisel on arvestatud fragmente

eq – $\Delta\Delta G_a$ on arvutatud tasakaaluliste intensiivsuste põhjal

no eq – tasakaaluolekut mõõtmise käigus ei tekkinud, arvutatud $\Delta\Delta G_a$ väärtus on kvalitatiivne

close to eq – tasakaaluolekut mõõtmise käigus ei tekkinud, $\Delta\Delta G_a$ on arvutatud tasakaaluoleku lähedaste intensiivsuste põhjal

1 – nõrk signaal, tulemus ei ole kõrge usaldusväärsusega

Tabel 3: Uuritud hapete kirjanduse eksperimentaalsed ja teoreetilised GA väärtused

Hape	GA, eksp.	GA, arv.
$(C_4F_9SO_2)_2NH$	278,6 ^[4]	282,6 ^[4]
$(C_3F_7SO_2)_2NH$	281,1 ^[4]	283,3 ^[4]
$(C_2F_5SO_2)_2NH$	283,7 ^[4]	283,9 ^[4]
$C_4F_9SO_2NHSO_2C_6F_5$	286,0 ^[2]	
$(CF_3SO_2)_2NH$	286,5 ^[4]	285,4 ^[4]
$(3-NO_2C_6H_4SO_2)_2NH$	293,3 ^[2]	293,8 ^[2]
$4-ClC_6H_4SO_2NHSO_2C_6F_5$	296,0 ^[2]	297,2 ^[2]
$C_6(CF_3)_5OH$	299,0 ^[2]	290,2 ^[2]
CF_3SO_3H	299,5 ^[2]	292,7 ^[2]
$C_6(CF_3)_5SH$	300,9 ^[2]	288,2 ^[2]

GA eksp. tähistab eksperimentaalset ning GA arv. teoreetilist GA väärtust.

Tabel 4: $(C_xF_{2x+1}SO_2)_2NH$ mõõdetud $\Delta\Delta G_a$ väärtused

Hape 1	Hape 2	$\Delta\Delta G_a$	s	$\Delta\Delta G_a$ ref. ^[4]	$\Delta\Delta G_a$ arv. ^[4]	n	p ₁ /p ₂
$(C_2F_5SO_2)_2NH$	$(C_3F_7SO_2)_2NH$	1,1	0,07	2,6	0,6	10	0,4...6,4
$(C_2F_5SO_2)_2NH$	$(C_4F_9SO_2)_2NH$	1,7	0,10	5,1	1,3	8	1,5...14
$(C_3F_7SO_2)_2NH$	$(C_4F_9SO_2)_2NH$	0,6	0,08	2,5	0,7	8	1,7...2,3
$(CF_3SO_2)_2NH$	$(C_2F_5SO_2)_2NH$	2,7	0,08	2,8	1,5	10	0,5...23,3
$(CF_3SO_2)_2NH$	$(C_3F_7SO_2)_2NH$	3,9	0,12	5,4	2,1	10	2...20,5
$(CF_3SO_2)_2NH$	$(C_4F_9SO_2)_2NH$	4,4	0,14	7,9	2,8	10	4,5...45

Tabelis 4 on toodud käesoleva töö käigus teostatud mõõtmiste keskmised $\Delta\Delta G_a$ väärtused ning võrdluseks kirjanduses esitatud väärtuste põhjal leitud $\Delta\Delta G_a$ -d.

s – keskmise $\Delta\Delta G_a$ arvutamisel kasutatud mõõtmistulemuste standardhälve

n – keskmise $\Delta\Delta G_a$ arvutamisel kasutatud mõõtmistulemuste arv

$\Delta\Delta G_a, \text{ ref.}$ – eksperimentaalselt leitud ΔG_a väärtuste vahe

$\Delta\Delta G_a, \text{ arv.}$ – kvantkeemiliste arvutuste ΔG_a väärtuste vahet

p_1/p_2 – happe 1 ja happe 2 osarõhkude hinnangute suhe üle kõigi $\Delta\Delta G_a$ arvutuses kasutatud mõõtmiste.

Infoleht

Superhapete gaasifaasiliste happelisuste uurimine FT-ICR-MS meetodi abil

Töö käigus töötati välja FT-ICR massispektromeetrile halvastilenduvate superhapete gaasifaasiliste happelisuste uurimiseks uudne MALDI meetod ning optimeeriti seadmed EI meetodi rakendamiseks. Uuriti kahte erinevat meetodit neutraalsete hapete osarõhkude hindamiseks massispektromeetri kõrgvaakumsüsteemis. Väljatöötatud metoodikate abil mõõdeti nelja erineva sulfoonimiidi GA ning võrreldi saadud tulemusi varasemalt kirjanduses esitatud eksperimentaalsete ja teoreetiliste väärtustega.

Gas-Phase Acidity Measurements of Superacids using FT-ICR-MS method

In this study a novel MALDI method for measuring gas-phase acidities of superacids existing FT-ICR mass spectrometer was developed and the more common EI method was optimized for the same device. Two different methods for estimating the partial pressures of the compounds were assessed. Gas-phase acidities of four different bis[perfluoroalkyl]sulfonylimides were measured. The results were compared with the reported experimental and theoretical values.

Märksõnad: gaasifaasiline happelisus, FT-ICR-MS, superhape, sulfoonimiid

CERCS kood: P400 füüsikaline keemia

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, _____ Andre Leesment _____,
(*autori nimi*)

annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose
Superhapete gaasifaasiliste happelisuste uurimine FT-ICR-MS
meetodil _____,
(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendajad on Ivari Kaljurand ja Ivo Leito
_____,
(*juhendajate nimed*)

1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **26.05.2016**